

# ANNALEN DER PHYSIK.

HERAUSGEGEBEN VON

P. A. C. GREEN, L. W. GILBERT, J. C. FÖRSTER, G. v. E. WIEDEMANN, F. BRIDGEMAN.

VIERTE FOLGE.

BAND 28. HEFT 2.

DER GANZEN REIHE 58. BAND 2. HEFT.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,  
W. C. RÖNTGEN, K. WARHURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.

MIT ZWEI TAFELN.



LEIPZIG, 1907.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH  
ROSSPLATZ 17.

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den  
Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in  
16 Heften (in 8 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 40 M.

(Ausgegeben am 22. April 1907.)

# Inhalt.

|   | Seite |
|---|-------|
| 1. E. Warburg und G. Leithäuser. Über die Oxydation des Stickstoffs bei der Wirkung der stillen Entladung auf atmosphärische Luft . . . . . | 309   |
| 2. Günther Schulse. Über das Verhalten von Tantalelektroden . . . . .   | 276   |
| 3. F. Paschen. Über den Dopplereffekt im Spektrum der Kanalstrahlen des Wasserstoffs. (Hierzu Taf. III) . . . . .                           | 247   |
| 4. F. Paschen. Über den Dopplereffekt im Spektrum der Kanalstrahlen des Sauerstoffs . . . . .   | 261   |
| 5. W. Altberg. Über kurze akustische Wellen bei Funkenentladungen von Kondensatoren . . . . .   | 267   |
| 6. D. van Gulik. Über das Absorptionsspektrum des Chlorophylls . . . . .  | 277   |
| 7. J. Laub. Über sekundäre Kathodenstrahlen . . . . .   | 285   |
| 8. Christian Fuchtbauer. Über Sekundärstrahlen . . . . .  | 301   |
| 9. C. Déguisane. Die Aufzeichnung von akustischen Schwebungen. (Hierzu Taf. IV, Figg. 1, 2, 3a, 3b, 5, 6, 8, 10a, 10b, 11 u. 12.) . . . . . | 308   |
| 10. Erich Barkow. Versuche über Entstehung von Nebel bei Wasserdampf und einigen anderen Dämpfen . . . . .                                  | 317   |
| 11. Max von Wogan. Die Diffusion von Metallen in Quecksilber . . . . .  | 345   |
| 12. A. Einstein. Über die vom Relativitätsprinzip geforderte Trägheit der Energie . . . . .   | 371   |
| 13. K. Fuchs. Über die von der Waalsche Formel . . . . .  | 385   |
| 14. G. Athanasiadis. Bestimmung des Widerstandes und der Kapazität mit Gleichstrom und Telephon . . . . .                                   | 392   |
| 15. J. D. van der Waals jr. Zur Frage der Wellenlänge der Röntgenstrahlen. II . . . . .   | 395   |
| 16. T. Argyropoulos. Sprechender Kondensator . . . . .  | 397   |
| 17. R. Gans. Berichtigung zu der Arbeit: „Über die Theorie des Ferromagnetismus“ . . . . .  | 399   |

Die Redaktion der Annalen wird von den unseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: Geh. Hofrat Prof. Dr. W. Wien, Würzburg, Fleischerring 8.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einsuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuszeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

---

Alte Serien und einzelne Jahrgänge (namentlich zwischen 1880 bis 1890) von

## Poggendorff's Annalen

werden jederzeit angekauft oder gegebenenfalls auch umgetauscht.

Leipzig, Roßplatz 17.

Johann Ambrosius Barth.

# ANNALEN DER PHYSIK.

## VIERTE FOLGE. BAND 23.

### 1. *Über die Oxydation des Stickstoffs bei der Wirkung der stillen Entladung auf atmosphärische Luft;*

*von E. Warburg und G. Leithäuser.*

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

§ 52. Die teilweise Ozonisierung des Luftsauerstoffs durch die stille Entladung ist von einer teilweisen Oxydation des Luftstickstoffs begleitet. In einer früheren Mitteilung haben wir die ganze Menge der entstandenen nitrosen Gase bestimmt.<sup>1)</sup> Es handelt sich jetzt weiter um die Art des gebildeten Stickoxyds.

Hautefeuille und Chappuis<sup>2)</sup> haben entdeckt, daß durch die stille Entladung in trockenen Stickstoff-Sauerstoffgemischen neben dem Ozon ein gasförmiger Körper entsteht, welcher durch sein Absorptionsspektrum im sichtbaren Gebiet scharf charakterisiert ist. Sie gelangen zu der Ansicht, daß dieser Körper, für welchen sie die Formel  $N_2O_3$  finden<sup>3)</sup> und welchen sie Übersalpetersäure (acide pernitrique) nennen, das primäre, durch die elektrische Entladung gebildete Stickoxyd sei.

Doch liegt die Möglichkeit vor, daß außerdem andere Stickoxyde, welche im sichtbaren Gebiet kein Absorptionsspektrum zeigen, gleichzeitig entstehen. Wir haben zunächst die Bildungsweise und die Eigenschaften jenes neuen Körpers, welchen wir den Körper *Y* nennen wollen, näher in Betracht gezogen.

§ 53. Es ergab sich bald, daß es zur Darstellung von *Y* der stillen Entladung nicht bedarf, daß dieser Körper vielmehr durch Einwirkung von trockenem Ozon irgendwelcher Her-

1) E. Warburg u. G. Leithäuser, Ann. d. Phys. 20. p. 743. 1906.

2) P. Hautefeuille u. J. Chappuis, Compt. rend. 92. p. 80. 1881.

3) Dieselben, Compt. rend. 94. p. 1112 u. 1306. 1882; Ann. de l'école normale sup. (3) 1. p. 103. 1884; l. c. (2) 11. p. 166. 1882.

kunft auf  $\text{N}_2\text{O}_5$  leicht erhalten wird. Fig. 1 zeigt den von uns benutzten Apparat.  $\text{N}_2\text{O}_4$  entwickelt durch Erhitzen von Bleinitrat im Sauerstoffstrom, getrocknet durch  $\text{P}_2\text{O}_5$ , wird in dem U-Rohr *A* bei  $-79^\circ$  zu einem weißen schneeartigen Körper kondensiert. Ein Pfropf von Glaswolle bei *a* verhindert das Mitreißen von Tröpfchen durch den Gasstrom.

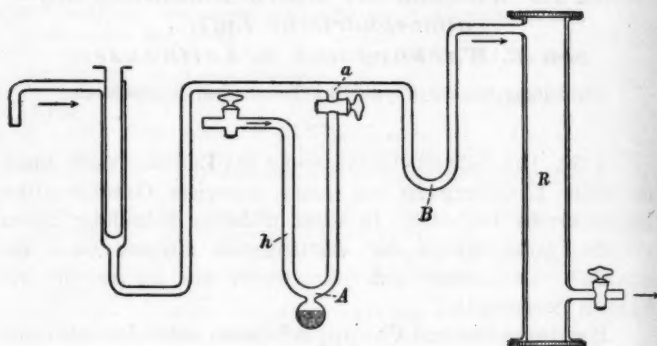


Fig. 1.

Man erwärmt das  $\text{N}_2\text{O}_4$  auf  $18^\circ$ , wobei es flüssig wird, und läßt es in einem langsamen, durch einen Hahn regulierbaren Sauerstoffstrom zu möglichst konzentriertem Ozon hinzutreten. Bei *a*, wo  $\text{N}_2\text{O}_4$  und  $\text{O}_3$  sich mischen, verschwindet unter starker Wärmeentwicklung die braune Farbe des  $\text{NO}_2$  als Zeichen für die Bildung des  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Zur völligen Ausnutzung des Ozons reguliert man die Geschwindigkeit des  $\text{N}_2\text{O}_4$ -Stromes so, daß die braune Farbe bei *a* gerade verschwindet. In *B* sammelt sich bei  $-79^\circ$  das  $\text{N}_2\text{O}_5$  als weißer Schnee. Die Darstellung des  $\text{N}_2\text{O}_5$  durch Oxydation des  $\text{N}_2\text{O}_4$  mittels Ozon ist bereits von Helbig<sup>1)</sup> angegeben.

1 Mol  $\text{N}_2\text{O}_5$  soll mit Wasser 2 Mol  $\text{HNO}_3$  geben. Um dies und dadurch den Grad der Reinheit des  $\text{N}_2\text{O}_5$  zu prüfen, kondensierten wir das  $\text{N}_2\text{O}_5$  in einem kleinen U-Rohr, das abgeschmolzen und alsdann gewogen wurde, ließen in der Kälte langsam durch die eine unter Wasser abgebrochene Spitze

1) Dem. Helbig, Atti Lincei (5) 12. p. 211. 1903.



Wasser eintreten, bestimmten die erhaltene  $\text{HNO}_3$ -Menge durch Titrieren mit  $\frac{1}{10}$  normaler Natronlauge und Methylorange, und wogen endlich das leere U-Rohr mit der abgebrochenen Spitze. Wir fanden in zwei Versuchen:

| Vers. Nr. | Gewicht $\text{N}_2\text{O}_5$ | Mol $\text{N}_2\text{O}_5$ | $\text{NaOH } \frac{1}{10}$ cbcm | Mol $\text{HNO}_3$ | $\frac{\text{Mol } \text{N}_2\text{O}_5}{\text{Mol } \text{HNO}_3}$ |
|-----------|--------------------------------|----------------------------|----------------------------------|--------------------|---|
| 1         | 0,343                          | 0,00318                    | 59,2                             | 0,00592            | 0,537   |
| 2         | 0,2119                         | 0,00196                    | 37,67                            | 0,00377            | 0,520   |

Das gefundene Gewicht des  $\text{N}_2\text{O}_5$  ist also etwas zu groß (vgl. § 59).

Bringt man nun das Reservoir *B* mit dem  $\text{N}_2\text{O}_5$  auf eine Temperatur von  $0-20^\circ$ , je nach dem gewünschten Dampfdruck, und leitet einen Ozonstrom darüber weg in ein Rohr *R* von etwa 30 cm Länge, das durch aufge kittete Glasplatten verschlossen ist, so zeigt dieses Rohr das Absorptionsspektrum von *Y*. Das von uns benutzte Ozon stammte in der Regel aus einer Siemensschen Röhre; doch lieferte elektrolytisches Ozon das gleiche Ergebnis.

Ist *Y*, als eine Stickstoff-Sauerstoffverbindung betrachtet, mit  $\text{O}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  im Dissoziationsgleichgewicht — was nicht feststeht —, so muß nach dem Massenwirkungsgesetz die Konzentration von *Y* der Konzentration jener beiden Körper proportional sein; daß sie mit diesen Konzentrationen wächst, lehrt die Erfahrung.

§ 54. Im folgenden verzeichnen wir die Wellenlängen in  $\mu\mu$  des von uns durch ein Rowlandsches Gitter dargestellten Absorptionsspektrums von *Y*. Das 70 cm lange Absorptionsrohr enthielt bei der Reihe 1 viel  $\text{N}_2\text{O}_5$  (Partialdruck des  $\text{N}_2\text{O}_5$  13,7 mm, des  $\text{O}_3$  76 mm), bei der Reihe 2 nur wenig. Das Absorptionsspektrum kam in beiden Fällen stark zum Vorschein, im zweiten Fall erst nach Erwärmen des Rohres auf etwa  $60^\circ$  (§ 56); die von Chappuis<sup>1)</sup> sowie die von E. Ladenburg und E. Lehmann<sup>2)</sup> gemessenen Wellenlängen sind beigefügt.

1) J. Chappuis, Ann. de l'école normale sup. (2) 11. p. 169. 1882.

2) E. Ladenburg u. E. Lehmann, Ann. d. Phys. 21. p. 305. 1906.

| Chappuis  | Ladenburg<br>u. Lehmann | Warburg u. Leithäuser |         |
|-----------|-------------------------|-----------------------|---------|
|           |                         | 1                     | 2       |
| 668—665   | 670—667                 | 662—660               | 664—660 |
| 639       | 638                     | 637,6                 | 637     |
| 632—628   | 628                     | 629—625               | 630—626 |
| 628—625   | 622                     | 623—622               | 624—622 |
| 617       |                         | 613                   | 613     |
| 606       | 610                     | 604                   | 604     |
| 598       |                         | 596                   | 597     |
| 590—588,5 |                         | 589                   | 589     |
|           |                         | 581                   | 581     |
|           |                         | 559                   | 559     |
|           |                         | 547                   | 546     |
|           |                         | 536                   | 536     |
|           |                         | 528                   | 529     |
|           |                         |                       | 521     |
|           |                         |                       | 513     |

Die Wellenlänge des ersten Streifens fanden wir hiernach merklich kleiner als die anderen Beobachter; doch ergab sich mit unserem Apparat die Wellenlänge der benachbarten roten Wasserstofflinie richtig zu 656.

Außer den verzeichneten Linien sieht man noch eine größere Anzahl von schwachen Linien im Grün. Chappuis, welcher mit einem Rohr von 2 m Länge beobachtete, gibt nur die ersten acht Streifen an; die Herren Ladenburg und Lehmann, welche ein Rohr von 1 m Länge benutzten, erwähnen nur die fünf ersten Streifen. Man darf daraus schließen, daß wir den Körper *Y* in einer höheren Konzentration als die früheren Beobachter unter Händen hätten.

§ 55. Das Spektrum von *Y* verschwindet, wie schon Hautefeuille und Chappuis fanden, mit der Zeit, wobei zuerst die Linien im Grün, zuletzt die starken Linien im Rot verblassen. Wir haben zuerst festgestellt, daß mit dem Spektrum von *Y* auch das Ozon verschwunden ist. Zu dem Ende leiteten wir das Gas über das Spektralrohr, in welchem das Spektrum von *Y* stark zum Vorschein kam, erst in eine Wasser-, dann in eine Jodkaliumvorlage. In letzterer konnte das Ozon bestimmt werden, da durch die erstere  $N_2O_6$  zurückgehalten wurde. Wir fanden in einem Volumen des Gases gleich dem Volumen des Spektralrohres 10,9 mg Ozon. Hierauf wurde

das Spektralrohr abgeschlossen. 26 Minuten später war das Spektrum von  $Y$  verschwunden, und als der Inhalt des Rohres durch die Vorlagen getrieben ward, fanden wir 0,05 mg, also eine verschwindende Menge Ozon. Es ist uns nicht gelungen,  $Y$  von  $O_3$  zu trennen.

Das schnelle Verschwinden des  $O_3$  erklärt sich dadurch, daß  $N_2O_5$  unter Bildung von  $N_2O_4$  zerfällt, dieses aber durch das Ozon wieder zu  $N_2O_5$  aufoxydiert wird, ein Vorgang, dessen Endergebnis der Zerfall des Ozons ist. Erst wenn dieses verschwunden ist, fängt das für sich instabile  $N_2O_5$  an, unter Bildung von  $N_2O_4$  bez.  $NO_2$  zu zerfallen, wobei das Gas bräunlich wird und das bekannte Absorptionsspektrum des  $NO_2$  zeigt. Bei dem beschriebenen Versuch verschwand das Spektrum von  $Y$  in 26', bei den Versuchen von Hautefeuille und Chappuis hingegen erst in 24–48 Stunden. In der That verschwindet erfahrungsgemäß das Spektrum von  $Y$  um so schneller, je höher der Gehalt des Gasgemisches an  $N_2O_5$  ist, also unter Umständen um so schneller, je stärker das Spektrum ursprünglich auftritt. Diese Tatsache erklärt sich, indem der Zerfall des Ozons nach dem oben Gesagten um so schneller erfolgen muß, je größer die Konzentration des  $N_2O_5$  ist.

§ 56. Nach Hautefeuille und Chappuis verschwindet  $Y$  schneller, wenn man die Temperatur erhöht. Wir haben außerdem eine andere Wirkung der Temperatur bemerkt. Wenn nämlich  $Y$  bei großer  $O_3$ - und kleiner  $N_2O_5$ -Konzentration entsteht, dann nimmt die Intensität des Spektrums von  $Y$  bei Temperaturerhöhung auf etwa  $60^\circ$  sehr erheblich zu. Die Temperaturerhöhung bewirkten wir durch elektrische Heizung einer das Versuchsrohr auf Asbestunterlage umgebenden Nickelspule. Bei zu großer  $N_2O_5$ -Konzentration kann die beschriebene Wirkung durch die erhöhte Zerfallsgeschwindigkeit von  $N_2O_5$  und  $O_3$  verdeckt werden.

Hier ist nun die Frage aufzuwerfen, ob aus der Verstärkung des Absorptionsspektrums auf eine Erhöhung der Konzentration von  $Y$  mit steigender Temperatur zu schließen ist.

Das bekannteste Beispiel des Einflusses der Temperatur auf die Absorption eines Gases ist der Fall des Stickstofftetroxyds, dessen Absorption nach Brewsters<sup>1)</sup> Entdeckung

1) D. Brewster, Phil. Mag. (3) 8. p. 384; Pogg. Ann. 38. p. 54. 1836.

mit steigender Temperatur erheblich wächst. Roscoe und Thorpe<sup>1)</sup> sowie Hasselberg<sup>2)</sup> fanden, daß die Absorption des Bromgases ebenfalls mit steigender Temperatur zunimmt, wobei Hasselberg feststellte, daß die Lage der Absorptionslinien zwischen  $-20^{\circ}$  und  $+70^{\circ}$  von der Temperatur unabhängig ist.

Dagegen nimmt nach Hautefeuille und Chappuis<sup>3)</sup> die Absorption des Ozons mit *sinkender* Temperatur zu.

Was den Fall des Stickstofftetroxyds ( $N_2O_4$ ) betrifft, so ist bekanntlich dieser Körper teilweise in  $NO_2$  dissoziiert, wobei der Dissoziationsgrad mit steigender Temperatur wächst. Die Absorption rührt nun nach Salet<sup>4)</sup> nur von  $NO_2$  her, indem  $N_2O_4$  farblos ist. In der Tat fand Salet unter dieser und den weiteren Annahmen, daß die Absorption des  $NO_2$  von der Temperatur unabhängig und der Konzentration proportional ist, durch kolorimetrische Versuche den Dissoziationsgrad mit der Dissoziationstheorie im Einklang.

Ob im Fall des Broms und Ozons die Temperaturänderung eine chemische Änderung hervorbringt, scheint eine offene Frage zu sein, welche vielleicht durch Dichtebestimmungen zu entscheiden ist.

Das Verhalten des Körpers *Y* gegen Temperaturänderung erinnert sehr an das Verhalten des  $N_2O_4$  und scheint insofern eine Konzentrationsänderung der färbenden Substanz anzuzeigen.

§ 57. Kühlt man das *Y* enthaltende Gasgemisch unter die Zimmertemperatur ab, so verblaßt das Absorptionsspektrum und ist bei  $-79^{\circ}$  jedenfalls verschwunden, wobei ein weißer Schnee an den Wänden des Rohres sich niederschlägt. Bei diesen Versuchen befand sich das Kältebad entweder in einem das Spektralrohr umgebenden Mantel oder in einem Vakuummantelgefäß, in welches man das in diesem Fall an den Enden verschmolzene Spektralrohr eintauchte. Es wurde nun 1. bei

1) H. E. Roscoe u. T. E. Thorpe, Phil. Trans. 167. p. 209. 1877.

2) B. Hasselberg, Kon. Sv. Vet. Akad. Handl. 24. Nr. 3. p. 50. 1890.

3) P. Hautefeuille u. J. Chappuis bei J. Chappuis, Ann. d. l'école normale sup. (2) 11. p. 159. 1882.

4) P. Salet, Fortschr. d. Physik 1868. p. 51.

$-79^{\circ}$  das Ozon durch einen Sauerstoffstrom verdrängt, darauf das Versuchsrohr abgeschlossen und wieder auf die Zimmertemperatur gebracht. Dabei verdampfte der vorhin niedergeschlagene feste Körper, aber das Spektrum von *Y* kam auch nicht andeutungsweise wieder zum Vorschein; 2. wurde bei diesem Versuch der Sauerstoffstrom in ein zweites auf der Zimmertemperatur gehaltenes Spektralrohr geleitet. Auch in diesem wurde von dem Spektrum von *Y*, selbst beim Erhitzen, nichts bemerkt.

Aus 2. folgt, daß *Y* bei  $-79^{\circ}$  im Gaszustand nicht in merklicher Konzentration existiert. Aus 1. folgt, daß *Y* nach der beschriebenen Behandlung auch im Kondensat sich nicht vorfindet, welches mithin  $N_2O_5$  ist. Ob *Y* schon durch die Abkühlung auf  $-79^{\circ}$  oder erst durch Ozonentziehung mittels des  $O_3$ -Stromes zum Zerfall gebracht wurde, läßt sich nicht mit voller Sicherheit sagen. Doch spricht das allmähliche Verblässen des Spektrums bei der Abkühlung in Verbindung mit § 56 für die erstere Alternative.

§ 58. Hindurchleiten des *Y* enthaltenden Gasgemisches durch  $P_2O_5$  oder  $H_2SO_4$  brachte das Spektrum von *Y* zum Verschwinden, Hindurchleiten durch  $HNO_3$  (spez. Gew. 1,54) ließ es, wenn auch geschwächt, bestehen, um so deutlicher, je länger durchgeleitet wurde. Im letzteren Fall braucht *Y* nicht durch die Säure hindurchzugehen, sondern kann sich hinter der Vorlage aus  $O_3$  und  $N_2O_5$  aufs neue bilden. Nach dem Hindurchleiten des Gasgemisches zeigte die Säure das Spektrum von *Y* nicht, auch nicht die Flüssigkeit an einer Platinanode in  $HNO_3$  (spez. Gew. 1,54) nach längerer Elektrolyse.

§ 59. Bringt man zu dem *Y* enthaltenden Gasgemisch Wasser hinzu, so verschwindet das Spektrum von *Y*, zugleich tritt eine Druckverminderung ein, welche gemessen werden kann. Das Versuchsrohr *R* (Fig. 2), umgeben von dem Mantel *M*, war 50 cm lang. Aus dem geteilten Rohr *H* kann durch den Hahn *h* Wasser zugelassen werden. Mit *R* kommuniziert das ganz aus Glas geblasene, bei *F* angeschmolzene Aneroid *A*; die Bewegungen von dessen sehr dünner Verschlußplatte werden durch Fernrohr und Skale beobachtet, 1 Skt. entsprach bei kleinen Ausschlägen 0,1 mm Quecksilber. Der Druck in der luftdicht aufgesetzten Kammer *P*, gemessen durch das Queck-

silbermanometer  $Q$ , wird so reguliert, daß er dem zu messenden Druck im Versuchsrohr nahe gleichkommt; nur um die sehr kleine übrig bleibende Druckdifferenz zu messen, dient das Aneroid, welches mithin im wesentlichen als Nullinstrument gebraucht wird.

Die gesuchte, von der Reaktion zwischen dem Wasserdampf und dem gasförmigen Inhalt des Versuchsrohres herührende Druckverminderung  $\Delta p$  ist gleich der beobachteten

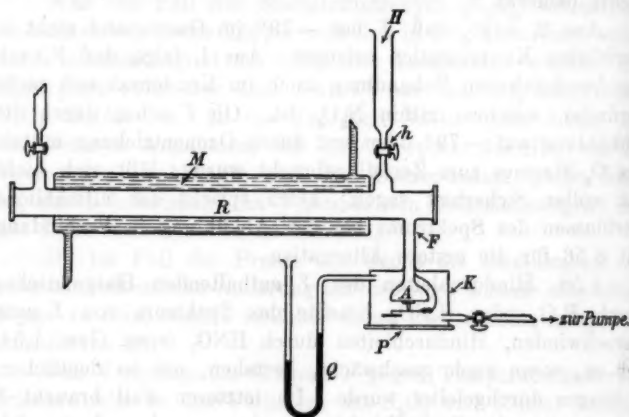


Fig. 2.

vermehrt um den Dampfdruck des Wassers<sup>1)</sup> und die aus der Volumverminderung durch das eingebrachte Wasser (5—8 ccm) entstehende Druckzunahme.

Nach dieser Bestimmung wurde der Gasinhalt des Versuchsrohres durch eine Wasservorlage hindurch ausgetrieben, das Versuchsrohr mit Wasser ausgespült und die Salpetersäure in den beiden Wassermengen durch Titrieren mit  $\frac{1}{10}$  normaler Natronlauge gemessen. 9 ccm NaOH  $\frac{1}{10}$  entsprechen

$$(1) \quad m_1 = q \cdot 10^{-4}$$

1) Genau genommen, der gebildeten wässerigen Salpetersäure. Doch fanden wir den Dampfdruck über  $\frac{1}{10}$  normaler Salpetersäure bei 16° nur um ungefähr 0,6 mm kleiner als über reinem Wasser.

Mol  $\text{HNO}_3$ . Eine Druckabnahme  $\Delta p$  in  $V$  cem entspricht  $m_2$  Mol verschwundenen Gases, wo

$$(2) \quad \Delta p = m_2 \cdot \frac{22400}{V} \cdot 760 (1 + \alpha t).$$

Aus (1) und (2) folgt

$$(3) \quad \frac{m_2}{m_1} = 0,000588 \cdot \frac{V \Delta p}{q (1 + \alpha t)}.$$

Befindet sich in dem Versuchsrohr neben  $\text{O}_2$  nur  $\text{N}_2\text{O}_5$ , so soll sein

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{m_2}{m_1} = 0,5, \\ \Delta p = 850 \cdot \frac{q (1 + \alpha t)}{V}. \end{array} \right.$$

Ist außerdem  $\text{O}_3$  zugegen, so kann man fragen, ob die Anwesenheit von  $Y$  sich durch andere Werte von  $m_2/m_1$  kundgibt.

Bei den folgenden Versuchen 1 und 2 enthielt das Versuchsrohr eine Mischung von  $\text{N}_2\text{O}_5$  mit  $\text{O}_2$ , bei dem Versuch 3 außerdem Ozon, wobei das Spektrum von  $Y$  sehr stark zum Vorschein kam. Unter  $m_2/m_1$  stehen die nach (3), unter  $\Delta p$  ber. die nach (4) berechneten Werte.

| Nr. | Inhalt   | $V$   | $t$   | $\Delta p$ beob. | $q$  | $m_2/m_1$ | $\Delta p$ ber. |
|-----|--|-------|-------|------------------|------|-----------|-----------------|
| 1   | $\text{N}_2\text{O}_5, \text{O}_2$             | 794,3 | 21,6° | 83,0             | 64,8 | 0,554     | 74,8            |
| 2   | "  | 830,3 | 18,7  | 62,2             | 51,9 | 0,547     | 56,8            |
| 3   | $\text{N}_2\text{O}_5, \text{O}_2, \text{O}_3$ | 830,3 | 21,4  | 75,3             | 60,4 | 0,564     | 66,7            |

Die in Nr. 1—2 auftretende Abweichung des Wertes  $m_2/m_1$  von 0,5 entspricht dem § 53 gefundenen Ergebnis. Auch in Nr. 3 verhielt sich die Druckabnahme  $\Delta p$  nicht viel anders, als wenn nur  $\text{N}_2\text{O}_5$  zugegen gewesen wäre, und läßt die Anwesenheit von  $Y$  nicht erkennen.<sup>1)</sup> Hierdurch wurde die Vermutung nahe gelegt, daß die Konzentration von  $Y$  klein sei gegen die Konzentration des  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Diese Vermutung wurde durch spektralanalytische Versuche im Ultrarot bestätigt.

§ 60. Wir benutzten zu diesen Versuchen ungefähr 30 cm lange, an den beiden Enden bez. durch Steinsalzlinse und -platte verschlossene Röhren. Die Strahlen einer Nernstlampe wurden durch die Steinsalzlinse auf einen Spalt konzentriert, gingen weiter durch ein Spiegelspektrometer mit Flußspat-

1) Übrigens wirkt die spontane Desozonisation dahin,  $\Delta p$  und damit  $m_2/m_1$  zu verkleinern.



prisma und wurden schließlich auf einer Rubensschen Thermo-  
säule oder auf einem Linearbolometer zu einem Spaltbilde  
vereinigt. Die Strommessung geschah durch ein du Bois-  
Rubenssches Panzergalvanometer. Das Prisma war für die  
Natriumlinie auf das Minimum der Ablenkung eingestellt, die  
Thermosäule bez. der Bolometerdraht wurde durch das Spek-  
trum hindurchgeführt. Aus den Winkelabständen  $\Delta$  von der  
Natriumlinie ergaben sich mittels der von Paschen<sup>1)</sup> für  
die Brechungsexponenten gegebenen Formel die zugehörigen  
Wellenlängen.

§ 61. Wir verzeichnen hierunter die Absorption in Pro-  
zenten eines 30 cm langen, mit  $N_2O_5$  haltigem  $O_2$  gefüllten  
Rohres. Die angegebenen Werte sind die Mittel aus zwei  
Versuchen, bei welchen die Partialdrucke des  $N_2O_5$  42,6 bez.  
59,3 mm in einem Gasgemisch von Atmosphärendruck be-  
trugen. Die Absorption des  $O_2$  ist gleich Null gesetzt. Störend  
ist bei diesen Versuchen der Angriff der Steinsalzverschlüsse  
durch das  $N_2O_5$ , ferner die Absorption des  $CO_2$  um  $2,7 \mu$  und  
 $4,3 \mu$  herum bei wechselndem  $CO_2$ -Gehalt der Luft infolge der  
Anwendung des festen  $CO_2$  als Kältemittel; endlich der spon-  
tane Zerfall des  $N_2O_5$ , welchen wir durch Beimengung von  
etwas Ozon zu vermeiden suchten. Gleichwohl mußten wir  
uns auf Beobachtungen in Intervallen von 10 zu 10' be-  
schränken, um den Versuch zu beendigen, ehe der Zerfall in  
 $N_2O_4$  begann.

| $\Delta$        | $\lambda$   | Abs. in Proz. |
|-----------------|-------------|---------------|
| 1°              | 2,29 $\mu$  | 0             |
| 10'             | 2,66        | 16            |
| 20              | 3,01        | 2             |
| 30              | 3,29        | 60            |
| 40              | 3,56        | 6             |
| 50              | 3,80        | 30            |
| 2°              | 4,03        | 6             |
| 10              | 4,25        | 9             |
| 20              | 4,45        | 7             |
| 30              | 4,65        | 17            |
| 40              | 4,84        | 20            |
| 50              | 5,02        | 8             |
| 3°              | 5,19        | 14            |
| 10              | 5,36        | 30            |
| 3° 20' — 4° 10' | 5,52 — 6,26 | 100           |
| 4° 20'          | 6,39        | 43            |
| 30              | 6,53        | 52            |

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. 4. p. 299. 1901.

Fig. 3 gibt die graphische Darstellung. Man kann zwei Absorptionsgebiete unterscheiden, von denen das eine mit schwacher Absorption sich von etwa  $2,5$  bis  $5\mu$  erstreckt und ziemlich scharfe Absorptionsstreifen enthält. Durch besondere Versuche, bei denen  $\Delta$  in engen Grenzen variiert wurde, haben wir festgestellt, daß das absolute Absorptionsmaximum dieses Gebietes auf  $3,29\mu$  fällt. Es lag der Verdacht nahe, daß die Absorption an der Ozonbande um  $4,75\mu$  herum vom Ozon her-

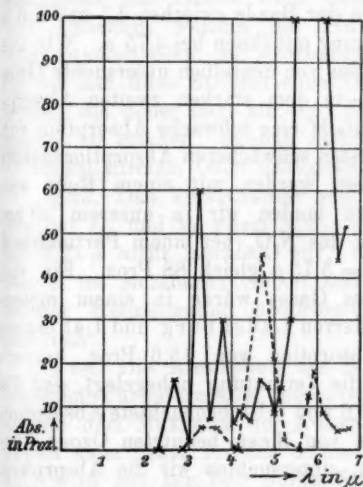


Fig. 3.

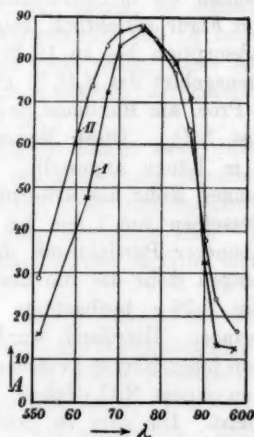


Fig. 4.

führt; doch fanden wir diese Absorption auch in ozonfreiem  $N_2O_5$ , das freilich etwas  $N_2O_4$  enthält (vgl. auch § 66). Das kleine Maximum bei  $4,25\mu$  ist unsicher. Das zweite Absorptionsgebiet schließt sich an das erste an; die Absorption ist hier sehr stark, zwischen  $5,5$  und  $6\mu$  bei der benutzten Konzentration des  $N_2O_5$  beinahe vollständig. Versuche mit schwacher Konzentration (Partialdruck des  $N_2O_5$  1 mm) gaben folgende in der Fig. 4, Kurve II graphisch dargestellten Resultate.

|           |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |            |
|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------------|
| $\lambda$ | 5,52 | 5,63 | 5,67 | 5,70 | 5,75 | 5,78 | 5,83 | 5,86 | 5,90 | 5,93 | 5,97 | 6,12 $\mu$ |
| A         | 29   | 73   | 83   | 86   | 88   | 85   | 77   | 64   | 38   | 24   | 17   | 13 Proz.   |

Es handelt sich also um *einen* sehr intensiven Absorptionsstreifen mit dem Maximum der Absorption bei ungefähr  $5,75\ \mu$ . Zur genauen Bestimmung dieses Maximums wird es nötig sein, die Methode der Minimalablenkung zu benutzen.

§ 62. Das Absorptionsspektrum des Ozons im Ultrarot ist von K. Ångström<sup>1)</sup>, sowie von E. Ladenburg und E. Lehmann<sup>2)</sup> untersucht worden; es ist nach den Angaben der letztgenannten Autoren in die Fig. 3 punktiert eingezeichnet. Das Absorptionsmaximum in der Bande zwischen  $4,1$  und  $5,6\ \mu$  fanden wir in Übereinstimmung mit ihnen bei  $4,75\ \mu$ . Wie aus der Figur ersichtlich, zeigt das von denselben untersuchte Ozon Absorption bis zu 19 Proz. in dem starken zweiten Absorptionsgebiet des  $N_2O_5$ <sup>3)</sup>; ebenfalls eine schwache Absorption von 5 Proz. am Maximum des ersten schwächeren Absorptionsgebietes des  $N_2O_5$ . Diese Messungen wurden mit einem Rohr von 1 m Länge angestellt. Nun fanden wir in unserem 30 cm langen Rohr die Absorption des  $N_2O_5$  bei einem Partialdruck desselben von 1 mm bei  $\lambda = 5,75\ \mu$  gleich 88 Proz. Ein viel kleinerer Partialdruck dieses Gases würde in einem meterlangen Rohr die von den Herren Ladenburg und Lehmann bei  $5,76\ \mu$  beobachtete Absorption von 13,6 Proz. hervorbringen. Hierdurch wurde die Vermutung nahegelegt, daß die von jenen Herren zwischen  $5,6$  und  $6,1\ \mu$  beobachtete Absorption von einem  $N_2O_5$ -Gehalt des von ihnen benutzten Ozons herrührt. Um dies zu prüfen, untersuchten wir die Absorption von Ozon aus Sauerstoff, den wir durch Erhitzen von  $KClO_3$  in einem Verbrennungsrohr darstellten, über festes  $KOH$  und  $P_2O_5$  in eine Siemenssche Röhre und von dort in das 30 cm lange Absorptionsrohr leiteten. Dieses Ozon absorbierte zwischen  $5,36$  und  $5,97\ \mu$  nicht merklich, obgleich die Absorption bei  $\lambda = 4,75\ \mu$  stärker war als bei den Versuchen der Herren Ladenburg und Lehmann, nämlich 55 Proz. betrug. Dagegen fanden wir unter denselben Umständen bei  $\lambda = 5,75\ \mu$  eine Absorption von 57 Proz. bei Ozon aus Sauerstoff mit 1,8 Proz. Stickstoff.

1) K. Ångström, Arkiv för Mat., Astr. Öch Fysik 1. p. 347. 1904.

2) l. c.

3) Auch das von Ångström untersuchte Ozon zeigt hier Absorption.

Das zu den Absorptionsversuchen der Herren Ladenburg und Lehmann benutzte Ozon war also nicht rein, und obgleich das Maximum der Absorption des  $N_2O_5$  nach unseren Versuchen bei ungefähr  $5,75 \mu$  liegt, das Maximum der Absorption des von den Herren Ladenburg und Lehmann benutzten Ozons in der fraglichen Region bei  $5,94 \mu$ , so ist es doch nicht unwahrscheinlich, daß ihr Ozon durch  $N_2O_5$  verunreinigt war. Da sie in ihrem Ozon Stickstoff nicht nachweisen konnten, und gleichwohl aus diesem Ozon unter gewissen Umständen ein Gas erhielten, welches die Hautefeuille-Chappuisschen Absorptionsstreifen im sichtbaren Gebiet zeigte, so nehmen sie an, daß diese Streifen einer Oxydationsstufe von  $O_2$  angehören, die höher liegt als  $O_3$ . Es ist nicht nötig, diese Annahme zu machen, solange nicht das Auftreten der Streifen in stickstofffreiem Ozon nachgewiesen ist.<sup>1)</sup>

§ 63. Das Versuchsrohr von  $29,5 \text{ cm}$  Länge beschickten wir mit  $O_3$  und so wenig  $N_2O_5$ , daß die Absorption desselben bei  $3,21 \mu$  nicht merklich war, während doch das Spektrum von  $Y$  im sichtbaren Gebiet stark zum Vorschein kam. In solcher Konzentration absorbiert also  $Y$  bei  $3,21 \mu$  nicht merklich.

§ 64. Die Absorption des  $N_2O_5$  wurde alsdann für verschiedene Partialdrucke  $p_1$  dieses Gases bei der Wellenlänge  $3,21$ , welche dem Maximum der Absorption im ersten Absorptionsgebiet nahe liegt, für das  $30 \text{ cm}$ -Rohr gemessen. Das Steinsalz wird mit der Zeit durch  $N_2O_5$  etwas angegriffen, daher wurde vor und nach der Messung mit  $N_2O_5$  der Galvanometerausschlag mit  $O_3$  genommen. Da  $N_2O_5$  bei  $2,29 \mu$  noch nicht merklich absorbiert, so kann man auch, ohne das  $N_2O_5$  zu entfernen, durch Messungen an dieser Stelle die Durchlässigkeit der Steinsalzverschlüsse kontrollieren. Es ergab sich:

|          |      |      |            |
|----------|------|------|------------|
| $p_1$    | 8,67 | 19,3 | 40,3 mm    |
| Abs. $A$ | 12,1 | 23,1 | 35,8 Proz. |
| $A/p_1$  | 1,40 | 1,46 | 0,96       |

Die Absorption ist bis zu  $p_1 = 20 \text{ mm}$  dem Partialdruck ungefähr proportional, wächst aber bei weiterer Erhöhung des-

1) Was die Dichte- und Druckmessungen der Herren Ladenburg und Lehmann unabhängig von jenen Streifen lehren, ist eine Frage, mit welcher wir uns nicht zu beschäftigen haben.

selben nur langsam weiter. Will man also aus der Änderung der Absorption auf die Änderung des Partialdruckes einen Schluß ziehen, so darf man, wenn die Methode empfindlich sein soll, den Partialdruck des  $N_2O_5$  nicht zu hoch nehmen. Er wurde im folgenden kleiner als 19 mm gewählt.

§ 65. Nunmehr wurde der Körper  $Y$  mit viel Ozon und einer angemessenen Quantität von  $N_2O_5$  erzeugt, so daß sein Spektrum im sichtbaren Gebiet stark zum Vorschein kam. Indem man alsdann das Versuchsrohr erwärmte, nahm die Intensität des Spektrums weiter zu, sank aber bei darauffolgender Abkühlung unter den Anfangswert. Dieses Verfahren wurde bis zum Verschwinden des Spektrums fortgesetzt und dabei stets die Absorption bei  $\lambda = 3,21 \mu$  gemessen. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

|                     | Versuch 1 |            | Versuch 2 |            |
|---------------------|-----------|------------|-----------|------------|
|                     | Ausschlag | Absorption | Ausschlag | Absorption |
| $Y$ stark . . . . . | 64,1      | 28 Proz.   | 56,2      | 25 Proz.   |
| erwärmt, sehr stark | 65,5      | 26 „       | 56,4      | 25 „       |
| abgekühlt, schwach. | 65,5      | 26 „       | 56,1      | 25 „       |
| $Y$ verschwunden. . | 66,7      | 25 „       | 56,7      | 24 „       |

Danach ist die Absorption bei  $\lambda = 3,21 \mu$ , mithin auch, da dort  $Y$  nicht absorbiert, die Konzentration des freien  $N_2O_5$  praktisch die gleiche, mag  $Y$  stark oder schwach vorhanden oder verschwunden sein.

Nun ist, von  $N_2O$  abgesehen,  $N_2O_5$  das einzige Stickoxyd, welches in Gegenwart von Ozon bestehen kann. Beim Zerfall von  $Y$  muß also  $N_2O_5$ , sei es primär, sei es sekundär, gebildet werden, wenn man Zerfall in  $N_2O$  oder  $N_2$  als unwahrscheinlich ausschließt. Da aber hierbei eine Konzentrationszunahme des  $N_2O_5$  nicht merklich wurde, so lehrt der Versuch, daß  $Y$ , ähnlich wie  $NO_2$ , ein stark färbender Körper und seine Konzentration sehr klein ist gegen die Konzentration des  $N_2O_5$ .

§ 66. Die entsprechenden Versuche an der Ozonbande erlauben zwar nicht einen entsprechenden Schluß zu ziehen, da über die Absorption von  $Y$  an dieser Bande nichts ermittelt werden kann, mögen aber doch hier angeführt werden. Die Absorption ozonisierten Sauerstoffs ergab sich bei  $\lambda = 4,69 \mu$ :

|     |      |      |                                 |
|-----|------|------|---------------------------------|
| bei | 31,3 | 61,1 | 103,7 mm Partialdruck des Ozons |
| zu  | 38   | 50   | 69 Proz.                        |

Es wurde nun bei dieser Wellenlänge die Absorption von Gemischen aus  $O_2$ ,  $N_2O_5$  und  $O_3$  gemessen, und zwar 1. bei Zimmertemperatur, bei welcher das Spektrum von  $Y$  stark zum Vorschein kam, 2. in einer Mischung aus Alkohol und fester  $CO_2$ , wobei es verschwand.

| Nr. | Partialdruck $N_2O_5$<br>$p_1$ | Absorption bei $4,69 \mu$ |         |            |
|-----|--------------------------------|---------------------------|---------|------------|
|     |                                | $18^\circ$                | gekühlt | $18^\circ$ |
| 1   | 6 mm                           | 64                        | 63      | 59 Proz.   |
| 2   | 16,7 „                         | 45                        | 36      | 43 „       |
| 3   | 25,8 „                         | 65                        | 53      | 63 „       |

Obgleich bereits aus § 61 folgt, daß auch  $N_2O_5$  bei  $4,69 \mu$  absorbiert, so wurde dennoch diese Absorption hier direkt gemessen, indem man das Versuchsrohr mit einer Mischung von  $O_2$  und  $N_2O_5$  füllte und die Absorption maß, während  $N_2O_5$  durch Abkühlung niedergeschlagen und bei der Zimmertemperatur wieder verdampft war. So ergab sich die Absorption des  $N_2O_5$  bei einem Partialdruck von 19 mm bei  $4,69 \mu$  gleich 13,2 Proz. Demnach erklärt sich die bei den obigen Versuchen zutage tretende, mit dem Gehalt an  $N_2O_5$  wachsende Abnahme der Absorption bei der Abkühlung durch die Kondensation des  $N_2O_5$ , und von einem Einfluß des Körpers  $Y$  auf die Absorption des Ozons ist nichts zu bemerken.

§ 67. Zu der Frage zurückkehrend, welches Oxydationsprodukt des Stickstoffs durch die stille Entladung in atmosphärischer Luft gebildet wird, haben wir zunächst in dem aus dem Entladungsapparat kommenden Gase  $N_2O_5$  spektralanalytisch leicht nachweisen können. Als wir über eine mit  $2,5 \cdot 10^{-3}$  Amp. betriebene Siemenssche Ozonröhre trockene atmosphärische Luft langsam in das 29,5 cm lange Spektralrohr einleiteten, fanden wir bei  $5,75 \mu$  (§ 61) eine Absorption von 90 Proz. Das Spektrum von  $Y$  war dabei schwach sichtbar. Die Analyse des Gases ergab einen Partialdruck des  $N_2O_5$  von 1,7 mm.

Kurve I Fig. 4 zeigt die Absorption etwas schwächer ozonisierter atmosphärischer Luft im zweiten Absorptionsgebiet des  $N_2O_5$ . Eine Wasservorlage, durch welche der Inhalt des Versuchsrohres ausgetrieben worden war, zeigte einen Gehalt an  $HNO_3$  entsprechend 0,2 ccm  $NaOH \frac{1}{10}$  normal, was in dem Versuchsrohr von 181 ccm einem Partialdruck des  $N_2O_5$

von etwa 1 mm entspricht. Kurve II zeigt die Absorption des mit  $N_2O_5$  von nahezu demselben Partialdruck beschickten Versuchsrohres. Die Lage des Absorptionsmaximums stimmt in beiden Kurven genau überein, die Abweichung derselben voneinander rührt wahrscheinlich von dem Zerfall des  $N_2O_5$  während der Messung im Fall II her, in welchem kein  $O_3$  gegenwärtig war.<sup>1)</sup>

Durch die Entstehung von  $N_2O_5$  neben  $O_3$  bei der stillen Entladung in atmosphärischer Luft sind nach § 53 die Bedingungen für die Bildung des Körpers *Y* gegeben, so daß es nicht notwendig erscheint, ihn als primäres Produkt der Entladung anzusehen; jedenfalls tritt dieser Körper nur als eine geringfügige Begleiterscheinung des  $N_2O_5$  auf. Es fragt sich, ob durch den Strom noch andere Stickoxyde gebildet werden. NO wird schon durch  $O_3$  zu  $NO_2$ ,  $NO_2$  durch  $O_3$  zu  $N_2O_5$  oxydiert; das einzige Stickoxyd, welches außerdem noch in Frage kommt, ist  $N_2O$ . Ob auch dieses sich bildet, wird sich vielleicht spektralanalytisch entscheiden lassen.

#### § 68. Zusammenfassung.

1. Durch Reaktion zwischen  $N_2O_5$  und  $O_3$  entsteht ein durch sein Absorptionsspektrum im sichtbaren Gebiet charakterisierter gasförmiger Körper *Y*, ein stark gefärbtes Oxydationsprodukt des Stickstoffs, in einer Konzentration, welche klein ist gegen die Konzentration des  $N_2O_5$ .

2. Als Nebenprodukt des Ozons entsteht bei der stillen Entladung in trockener atmosphärischer Luft  $N_2O_5$ .

3. Dieser Vorgang stellt also nach 1. die Bedingungen für die Entstehung von *Y* her und führte zu der Entdeckung dieses Körpers durch Hautefeuille und Chappuis. Doch erscheint dieser Körper als eine nur geringfügige Begleiterscheinung der Stickstoffoxydation, und seine Bezeichnung als  $N_2O_5$  ist nicht begründet, da die von Hautefeuille und Chappuis

1) Als anstatt atmosphärischer Luft 98,2 Proz. Sauerstoff aus einer Lindeschen Bombe der stillen Entladung unterworfen wurde, ergab sich bei  $5,75 \mu$  eine Absorption von 57 Proz. Hierbei war das Spektrum von *Y* nicht sichtbar, wodurch der Schluß des § 65 bestätigt wird. — Die Gegenwart des  $N_2O_5$  wird hier auch an der beim Durchleiten des Gases durch Wasser eintretenden Nebelbildung kenntlich, welche bei reinem ozonisierten Sauerstoff (§ 62) nicht eintritt.



angestellten Versuche, welche auf diese Formel führten, auf der nicht zutreffenden Annahme beruhen, daß das einzige durch die Entladung gebildete Stickoxyd der Körper *Y* ist.

4. Das Absorptionsspektrum des  $N_2O_5$  im Ultrarot enthält zwischen  $2,3$  und  $6,5\mu$  zwei Absorptionsgebiete, ein schwächeres zwischen  $2,5$  und  $5\mu$  mit dem Absorptionsmaximum bei  $3,29\mu$  und ein daran sich anschließendes stärkeres mit dem Absorptionsmaximum bei ungefähr  $5,75\mu$ . Das letztere Gebiet liefert ein sehr empfindliches Mittel zum Nachweis von  $N_2O_5$  und läßt diesen Körper in Stickstoff-Sauerstoffgemischen, welche der stillen Entladung ausgesetzt waren, leicht erkennen.

(Eingegangen 4. April 1907.)

## 2. *Über das Verhalten von Tantalelektroden; von Günther Schulze.*

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

In fast allen bisher zum Gleichrichten von Wechselströmen benutzten elektrolytischen Zellen bestand die wirksame Elektrode aus Aluminium. Die Untersuchung derartiger Zellen ergab<sup>1)</sup>, daß der elektrische Strom auf Aluminiumanoden in manchen Elektrolyten eine dünne, feste, feinporöse Haut, und in ihr an ihrer Grenze gegen das Aluminium eine dielektrische Gasschicht bildet, die ein sehr hohes Spannungsgefälle (maximal 8,2 Millionen Volt pro Millimeter) aushält, solange Aluminium Anode, und ein sehr viel geringeres, wenn es Kathode ist.

Bei Versuchen darüber drängte sich die Frage auf, ob diese elektrolytische Ventilwirkung eine besondere Eigenschaft des Aluminiums (und des nahe verwandten Magnesiums) sei oder ob sie noch anderen Metallen, wenn auch in sehr verschiedenem Grade, zukäme, so daß sich mit ihr vielleicht viele Eigentümlichkeiten elektrolytischer Elektroden erklären ließen, und ob vielleicht Metalle gefunden werden könnten, die sich noch wesentlich besser als Aluminium zum Gleichrichten von Wechselströmen eigneten.

Verschiedentliche Beobachtungen scheinen darauf hinzuweisen, daß ähnliche Erscheinungen wie beim Aluminium auch bei anderen Metallen auftreten können. So beobachteten z. B. Warburg und Strasser<sup>2)</sup> die Ausbildung einer sehr dünnen dielektrischen Schicht an den sogenannten unpolarisierbaren Elektroden Zinkamalgam in Zinksulfat und Kadmium in Kadmiumsulfat. Ferner werden von einigen Autoren die mit Passivität bezeichneten Eigenschaften des Eisens und Chromes auf die Bildung einer Oxydhaut zurückgeführt.

1) G. Schulze, Ann. d. Phys. 21. p. 929. 1906; 22. p. 543. 1907.

2) E. Warburg u. B. Strasser, Verhandl. der Deutsch. Physik. Gesellsch. 1903. p. 269.

In diesen Fällen ist jedoch das Phänomen nur schwach ausgebildet, und es erschien wichtiger, zunächst Metalle zu untersuchen, die es möglichst ausgeprägt zeigen. Magnesium hält zwar nach den bisherigen Veröffentlichungen<sup>1)</sup> als Anode Spannungen von etwas über 100 Volt aus, aber nur in sehr wenigen Elektrolyten und nur bei sorgfältiger und vorsichtiger Behandlung. Es eignet sich also schlecht.

Nun hat die Firma Siemens & Halske 1904 ein Patent auf die Verwendung von Tantal, Niob und Vanadium anstatt des Aluminiums in den elektrolytischen Gleichrichtern erhalten.<sup>2)</sup> Das Patent enthält die Angabe, daß diese Metalle geeigneter seien als Aluminium, da sie sich schneller formierten und höhere Spannungen aushielten. Diese Angabe hat mich veranlaßt, zunächst das Verhalten des Tantals genauer zu untersuchen.

#### I. Material und Versuchsanordnung.

Die Firma Siemens & Halske stellte in dankenswerter Weise drei Stäbe aus Tantal zu den Versuchen zur Verfügung. Die Oberfläche dieser Stäbe war glatt und ließ sich durch längeres Bearbeiten mit Schmirgelpapier, das kaum einen Eindruck hinterließ, gut polieren. Ihr Ausschnitt war quadratisch mit abgerundeten Ecken.

Im übrigen ergaben die Messungen folgende Eigenschaften:

|   | Stab 1                            | Stab 2                            | Stab 3                            | Mittel                 |
|---|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------|
| Länge . . . . .                                 | 81,3 mm                           | 82,0 mm                           | 81,3 mm                           | —                      |
| Mittlerer Querschnitt .                         | 1,24 qmm                          | 1,24 qmm                          | 1,24 qmm                          | —                      |
| „    Umfang . .                                 | 4,10 mm                           | 4,11 mm                           | 4,11 mm                           | —                      |
| Dichte . . . . .                                | 17,45                             | 17,11                             | 17,16                             | 17,24                  |
| Elektrische Leitfähig-<br>keit bei 15° C. . . } | 6,18 · 10 <sup>4</sup><br>Ohm, cm | 6,04 · 10 <sup>4</sup><br>Ohm, cm | 6,09 · 10 <sup>4</sup><br>Ohm, cm | 6,10 · 10 <sup>4</sup> |
| Temperaturkoeffizient<br>der Leitfähigkeit . }  | 0,0040                            | 0,0038                            | —                                 | 0,0039                 |

Die zur Untersuchung benutzte elektrolytische Zelle und die Versuchsanordnungen waren fast ganz dieselben wie bei

1) S. Maresca, *Il Nuovo Cimento*, Sept. 1906. p. 155.

2) D.R.P. 150883, Klasse 21g; 1904.

der Untersuchung des Aluminiums. Der Tantalstab wurde von unten her durch einen engen Ansatz in ein zylindrisches Glasgefäß von 2,6 cm lichter Weite eingeführt und in dem Ansatz festgekittet. Als Kitt wurde Chatterton Compound, eine Art Asphaltkitt, Siegellack und für Messungen bei erhöhter Temperatur eine Mischung aus Mennige und Leinölfirnis benutzt.

Chatterton eignete sich am besten, nur von Phosphaten wurde es angegriffen. Siegellack war bei höheren Spannungen unbrauchbar, weil sich der Elektrolyt unter der Wirkung des Stromes zwischen Siegellack und Tantal drängte. Die bei den Aluminiumelektroden mit Vorteil benutzte Abdichtung durch ein enganschließendes Stück Gummischlauch ließ sich hier wegen der Kleinheit und des eckigen Querschnittes der Tantalstäbe nicht anwenden.

Die andere Elektrode war ein Platinblech.

Die Temperatur der Elektrolyte wurde, soweit nicht ihr Einfluß untersucht werden sollte, stets auf 0° C. erhalten. Die Schaltung bestand aus einer Anordnung zur Messung von Strom und Spannung der Zelle und einer Anordnung zur Messung der Kapazität der dielektrischen Gashaut nach der absoluten Methode von Maxwell-Thomson mit Hilfe eines rotierenden Unterbrechers. Durch einen Umschalter konnte die Zelle momentan aus der einen in die andere Anordnung umgeschaltet werden. Die angegebenen Spannungen sind, wo nichts anderes bemerkt ist, Spannungen an der Zelle, die sich von den nur schwer genau zu ermittelnden Spannungen an der wirksamen Schicht um wenige Volt unterscheiden.

## II. Übersicht über das Verhalten der Aluminiumelektroden.

Es erscheint zweckmäßig, zunächst kurz an die Untersuchungen über Aluminiumelektroden zu erinnern, zumal da einige Erscheinungen durch die Ergebnisse der Tantalversuche in ein neues Licht gerückt sind. Es hatte sich gezeigt, daß die Gashaut, die sich auf Aluminiumanoden unter der Wirkung des Stromes in der porösen festen Haut bildet, eine für jeden Elektrolyten charakteristische maximale Dicke erreicht, und daß sie nach dem Ausschalten des Stromes in einigen Elektrolyten sehr langsam, in anderen wesentlich schneller dünner wird. Die maximale Dicke bedingt ihrerseits einen für jeden

Elektrolyten charakteristischen Maximalspannungsverlust, der dann erreicht ist, wenn das Spannungsgefälle in der Gashaut so groß geworden ist, daß Funkenentladung eintritt. Mit zunehmender Stromdichte steigt der Spannungsverlust in der Gashaut sehr schnell, bis er den Maximalwert erreicht und wird dann von der Stromdichte annähernd unabhängig.

Mit zunehmender Temperatur wird dieser Anstieg des Spannungsverlustes mit der Stromdichte weniger steil und die Maximalspannung sinkt meistens.

Es leuchtet ein, daß das ganze Phänomen nur da eintreten kann, wo sich eine unlösliche oder schwerlösliche Aluminiumverbindung bildet. Demgemäß tritt sie nicht ein: in den wässerigen Lösungen der Basen, ferner der Säuren und Salze der Halogene, des Stickstoffs u. a. Die Sulfate bilden einen Übergang. In ihnen entsteht schlechtlösliches  $Al_2(OH)_6$ . Ausgeprägt ist die Erscheinung in den wässerigen Lösungen der meisten Verbindungen von Mn, Cr, P, As, Sb, C und besonders B.

Die Beschaffenheit des Elektrolyten ist also von großem Einflusse auf die maximale Dicke, die Beständigkeit der Gashaut und auf die Maximalspannung, die sie aushalten kann. Dagegen ist die Beziehung zwischen der Dicke der Gashaut und der maximal ausgehaltenen Spannung und dementsprechend die Größe des Spannungsgefälles in der Gashaut von der Art des Elektrolyten unabhängig.

Die Unabhängigkeit der Dicke der Gashaut von dem elektrostatischen Drucke, der auf ihr lastet, führt zu der Annahme, daß sie sich in den Poren der festen Haut in einem ähnlichen Zustande starker Verdichtung befindet wie z. B. Gase in Holzkohle.

Das maximale Spannungsgefälle in ihr beträgt in wirksamer Richtung bis zu 8,2 Millionen Volt pro Millimeter, in unwirksamer Richtung ca. 100000 Volt/mm. Dieser letzte Wert befindet sich in Übereinstimmung mit dem von Earhardt<sup>1)</sup> und Hobbs<sup>2)</sup> gefundenen Spannungsgefälle der Funkenentladung bei sehr geringen Elektrodenabständen. Nach J. J. Thomson<sup>3)</sup>

1) R. F. Earhardt, Phil. Mag. (6) 1. p. 147. 1901.

2) G. M. Hobbs, Phil. Mag. (6) 10. p. 617. 1905.

3) J. J. Thomson, Conduction of electricity through gases.

wird die Elektrizität in diesem Falle durch freie negative Elektronen der Elektrodenmetalle transportiert. Nach seinen Berechnungen genügt das erwähnte Spannungsgefälle zum Freimachen negativer Elektronen aus Metallen. Dieselbe Art des Elektrizitätstransportes findet im vorliegenden Falle statt, wenn Aluminium Kathode ist, also in unwirksamer Richtung.

In wirksamer Richtung dagegen ist sie nicht möglich, weil der Elektrolyt keine freien Elektronen, sondern nur elektrolytische Ionen enthält. Diese nehmen wegen ihrer sehr viel größeren Masse ein sehr viel höheres Spannungsgefälle als die negativen Elektronen zur Stromleitung in Anspruch. So kann dasselbe den enormen Wert von 8,2 Millionen Volt pro Millimeter erreichen, bis Funkenentladung eintritt.

### III. Verhalten von Tantalelektroden.

#### 1. Formierung.

Wenden wir uns nun zu dem Verhalten des Tantals. Der erste Gegenstand der Untersuchung war naturgemäß der Vorgang der Formierung. Es zeigte sich, daß sie wesentlich schneller verläuft als beim Aluminium. Die Endspannung wird annähernd nach einigen Minuten erreicht. Genauere Messungen wurden nicht angestellt, da der Vorgang geringes Interesse bietet, und da wegen der geringen Menge des zur Verfügung stehenden Tantals nur das Wichtigste untersucht werden konnte.

#### 2. Elektrolyte.

Im Gegensatz zum Aluminium konnte beim Tantal kein Elektrolyt gefunden werden, bei dem die Ventilwirkung nicht eintrat. Dieses läßt sich vom chemischen Standpunkt aus dadurch erklären, daß Tantal fähig ist, mit fast allen chemischen Stoffen unlösliche Verbindungen zu bilden, die das Gerüst für die Gasschicht abgeben. Allerdings wurde Flußsäure und eine Mischung aus Flußsäure und Salpetersäure, in denen Tantal löslich sein soll, nicht untersucht.

Um nicht zu viel Material zu verbrauchen, wurden die Versuche über Maximalspannung und Beständigkeit der Gas-haut zunächst qualitativ angestellt, indem ein kurzes Ende eines Tantalstabes von oben her in den zu untersuchenden

Elektrolyten getaucht wurde. Auf diese Weise ließ sich jedoch wegen des störenden Einflusses der Flüssigkeitsoberfläche längst nicht eine so hohe Maximalspannung erreichen, wie bei sorgfältiger Einführung von unten her. Besonders bei höheren Spannungen sprangen Funken von der Oberfläche der Flüssigkeit zu dem aus ihr herausragenden, also nicht formierten Teile des Tantalstabes über. Sie zeigten ein ausgeprägtes Tantalspektrum, während die Funken in der Flüssigkeit keine Tantallinien, wohl aber die des Elektrolyten erkennen ließen. In der folgenden Tabelle, die nur zur Orientierung dienen kann, sind die Ergebnisse der Messungen über den Einfluß des Elektrolyten zusammengestellt.

Tabelle 1.

| Elektrolyt                               | Konzentration  | Maximalspannung | Spannungsausbildung nach 2 Min. Ausschalten |
|--|----------------|-----------------|---|
| NaOH . . . . .                           | verdünnt       | 410 Volt        | mittel                                      |
| " . . . . .                              | stark verdünnt | 560 "           | schnell                                     |
| KOH . . . . .                            | konzentriert   | 70 "            | langsam                                     |
| " . . . . .                              | verdünnt       | 110 "           | mittel                                      |
| " . . . . .                              | stark verdünnt | 450 "           | schnell                                     |
| NH <sub>4</sub> OH . . . . .             | verdünnt       | 460 "           | langsam                                     |
| " . . . . .                              | stark verdünnt | 490 "           | "   |
| LiOH . . . . .                           | " "            | 570 "           | schnell                                     |
| Ba(OH) <sub>2</sub> . . . . .            | konzentriert   | 390 "           | langsam                                     |
| Cd(OH) <sub>2</sub> . . . . .            | "              | 500 "           | "   |
| HCl . . . . .                            | verdünnt       | 210 "           | schnell                                     |
| " . . . . .                              | stark verdünnt | 370 "           | "   |
| NaCl . . . . .                           | " "            | 430 "           | "   |
| KCl . . . . .                            | " "            | 350 "           | mittel                                      |
| KJ . . . . .                             | " "            | 510 "           | "   |
| HBr . . . . .                            | " "            | 220 "           | "   |
| NaBr . . . . .                           | " "            | 240 "           | "   |
| NH <sub>4</sub> F . . . . .              | " "            | 550 "           | schnell                                     |
| LiF . . . . .                            | " "            | 600 "           | "   |
| CaF <sub>2</sub> . . . . .               | " "            | 600 "           | "   |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . . | verdünnt       | 190 "           | "   |
| " . . . . .                              | stark verdünnt | 430 "           | "   |
| CoSO <sub>4</sub> . . . . .              | " "            | 500 "           | mittel                                      |



Tabelle 1 (Fortsetzung).

| Elektrolyt  | Konzentration  | Maximalspannung | Spannungsausbildung nach 2 Min. Ausschalten |
|---|----------------|-----------------|---|
| HNO <sub>3</sub> . . . . .  | verdünnt       | 200 Volt        | schnell                                     |
| " . . . . .   | stark verdünnt | 270 "           | "   |
| KNO <sub>3</sub> . . . . .  | " "            | 430 "           | mittel                                      |
| H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . . . . .                                | verdünnt       | 325 "           | schnell                                     |
| " . . . . .   | stark verdünnt | 440 "           | "   |
| KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> . . . . .                               | " "            | über 650 "      | "   |
| H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> . . . . .                               | verdünnt       | 370 "           | "   |
| " . . . . .   | stark verdünnt | 470 "           | "   |
| KMnO <sub>4</sub> . . . . .   | " "            | 100 "           | mittel                                      |
| K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . . . . .                 | " "            | 70 "            | "   |
| KH <sub>2</sub> HMoO <sub>4</sub> . . . . .                             | " "            | 480 "           | langsam                                     |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . . | verdünnt       | 410 "           | schnell                                     |
| KH <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> . . . . .                               | stark verdünnt | 540 "           | "   |
| KCN . . . . .   | " "            | 500 "           | "   |
| KCNS . . . . .  | " "            | 540 "           | "   |
| K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> . . . . .                            | " "            | 90 "            | mittel                                      |
| Essigsäure . . . . .  | " "            | 530 "           | schnell                                     |
| Na-Acetat . . . . .   | " "            | 620 "           | "   |
| Citronensäure . . . . .   | " "            | 520 "           | mittel                                      |
| Oxalsäure . . . . .   | " "            | 370 "           | schnell                                     |
| Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .                               | " "            | 580 "           | sehr schnell                                |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .                               | " "            | über 650 "      | " "   |
| K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .                                | verdünnt       | 250 "           | " "   |
| " . . . . .   | stark verdünnt | " 650 "         | " "   |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .               | " "            | 560 "           | langsam                                     |
| NaHCO <sub>3</sub> . . . . .  | " "            | " 650 "         | schnell                                     |

Betriebsspannung: 650 Volt.

Die Rubrik „Spannungsausbildung nach 2 Min. Ausschalten“ gibt einen Anhalt für die Beständigkeit der Gashaut. Die Angabe „stark verdünnt“ bedeutet eine so große Verdünnung, daß eben noch genügende Leitfähigkeit im Elektrolyten vorhanden war.

Die Tabelle zeigt eine ziemlich Gleichförmigkeit der

Maximalspannung bei den meisten Elektrolyten. Ausgesprochen geringe Maximalspannung schienen nur  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  zu besitzen. Diese wurden deshalb genauer mit einem von unten her eingeführten Tantalstabe und auch gleich bei verschiedenen Konzentrationen untersucht. Dabei ergab sich folgendes:

Tabelle 2.

| Elektrolyt                         | Stromdichte<br>Amp./qcm | Spannung bei einem Gehalt der Lösung von |          |          |
|------------------------------------|-------------------------|--|----------|----------|
|                                    |                         | 10 ‰                                     | 1 ‰      | 0,5 ‰    |
| $\text{KMnO}_4$                    | 0,01 <sub>00</sub>      | 130 Volt                                 | 210 Volt | 240 Volt |
|                                    | 0,006 <sub>00</sub>     | 120 "                                    | 180 "    | 260 "    |
|                                    | 0,0002 <sub>0</sub>     | 230 "                                    | 310 "    | 340 "    |
| $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  | 0,01 <sub>00</sub>      | 120 "                                    | 230 "    | 230 "    |
|                                    | 0,005 <sub>00</sub>     | 160 "                                    | 150 "    | 160 "    |
|                                    | 0,001 <sub>00</sub>     | 160 "                                    | 130 "    | 130 "    |
| $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ | 0,006 <sub>00</sub>     | 170 "                                    | 240 "    | 360 "    |
|                                    | 0,002 <sub>00</sub>     | 220 "                                    | 360 "    | 340 "    |
|                                    | 0,006 <sub>0</sub>      | 140 "                                    | 280 "    | 360 "    |

Diese Elektrolyten ergeben also tatsächlich viel geringere Maximalspannungen als die meisten anderen, die bei Einführung des Tantals von unten her bei hinreichender Verdünnung maximal über 800 Volt aushalten. Sie eignen sich schlecht.

Ungeeignet sind auch die Ammonsalze, da sie durch Ausschalten stark beeinflußt werden und zu schleichender Wiederausbildung der Spannung beim Wiedereinschalten neigen.

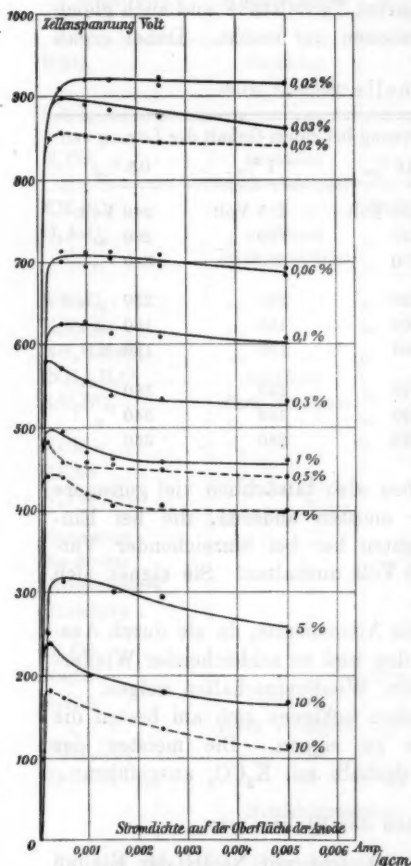
Zu den weiteren Versuchen schienen sich am besten die Alkalisalze der Kohlensäure zu eignen. Die meisten der folgenden Versuche wurden deshalb mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ausgeführt.

### 3. Konzentration der Elektrolyte.

Zunächst wurde mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und mit  $\text{NaOH}$  der Einfluß der Konzentration des Elektrolyten auf die Beziehung zwischen Stromdichte und Spannung, die schon früher mit „statischer Charakteristik“ bezeichnet wurde, untersucht.

Die Messungen wurden in der Weise angestellt, daß nach vollendeter Formierung die statische Charakteristik für eine

bestimmte Konzentration bestimmt, dann ohne an dem Tantalstabe irgend etwas zu ändern, eine Lösung anderer Konzentration in die Zelle eingefüllt und wieder die Charakteristik



Statische Charakteristiken von Tantal-anoden bei verschiedenen Konzentrationen des Elektrolyten.

— K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; - - - - NaOH;  $t = 0^\circ \text{C}$ .

Fig. 1.

gemessen wurde. Stets stellte sich nach kurzer Zeit für dieselbe Konzentration auch wieder dieselbe Charakteristik ein, einerlei, ob sie vorher höher oder tiefer gelegen hatte. Die hohe Spannung bei großer Verdünnung war durchaus nicht durch Spannungsabfall im Elektrolyten infolge schlechter Leitfähigkeit desselben hervorgerufen. Der Spannungsverlust im Elektrolyten betrug bei der größten Verdünnung von 0,02 Proz. nur 8,0 Volt bei einer Stromdichte von 0,005 Amp./qcm.

Die Resultate der Messungen sind in nebenstehender Fig. 1 eingetragen und zeigen, daß die Charakteristik in hohem Maße von der Konzentration abhängt.

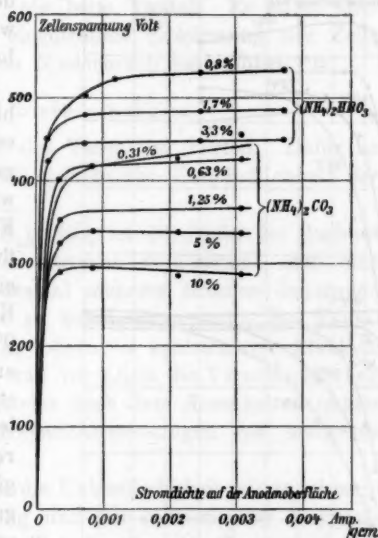
Bei geringer Konzentration findet nach Erreichen der Maximalspannung der Stromübergang in zahlreichen feinen, leise knisternden Fünkchen statt, von denen die ganze Oberfläche des Tantals übersät ist. Je größer die Konzentration gewählt wird, um so mehr nimmt die Zahl der Fünkchen ab,

ihre Größe und ihr Geräusch zu. Bei großer Konzentration bleibt meistens nur ein Funke übrig, der dazu neigt, sich an einer Stelle festzusetzen. Er bewirkt lebhaftes Spannungsschwankungen und einen erheblichen Wiederabfall der Spannung mit zunehmender Stromdichte, wie die Kurven deutlich erkennen lassen.

Dieses Verhalten der Funken läßt sich aus der Änderung der Leitfähigkeit des Elektrolyten mit der Konzentration erklären. Im Momente der Funkenentladung strebt die gesamte Elektrizitätsmenge im Elektrolyten sich an die Stelle zu begeben, wo der Funke übergeht. Je geringer nun die Konzentration und damit die Leitfähigkeit des Elektrolyten ist, um so weniger Elektrizität wird dem Funken nachgeliefert und um so schneller erlischt er wieder.

Die große Änderung der Maximalspannung, oder, was dasselbe ist, die Änderung der maximal möglichen Dicke der Gas-haut mit der Konzentration kann daraus aber nicht erklärt werden. Sie hat vielmehr wahrscheinlich ihren Grund in einer Änderung der Festigkeit, Löslichkeit und Struktur der porösen festen Haut mit der Konzentration.

Da entsprechende Versuche beim Aluminium noch nicht angegeben waren, erschien es wünschenswert, sie zum Vergleich hier nachzuholen. Sie wurden mit  $(\text{NH}_4)_2\text{HBO}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  ausgeführt und sind in obenstehender Fig. 2 zusammengestellt.



Statische Charakteristiken von Aluminiumanoden bei verschiedenen Konzentrationen des Elektrolyten.

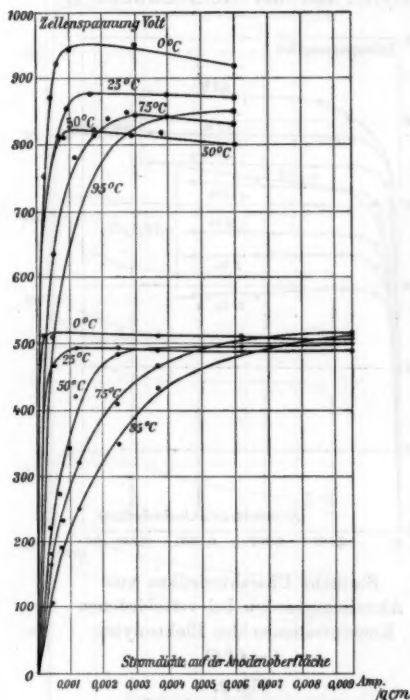
$t = 0^\circ \text{C.}$

Fig. 2.

Sie zeigen, daß auch beim Aluminium ein deutlicher, wenn auch nicht so großer Einfluß der Konzentration besteht, wie beim Tantal. Die Funkenerscheinungen sind dieselben.

#### 4. Temperatur.

Die Kenntnis der Änderung der statischen Charakteristik mit



Statische Charakteristiken von Aluminiumanoden und Tantalnanoden bei verschiedenen Temperaturen.

Fig. 3.

Anstieg der Spannung mit dem Strom weniger steil ist, und die Maximalspannung erst bei höherer Stromdichte erreicht wird.

der Temperatur ist besonders für die Technik wichtig, weil die praktische Brauchbarkeit des elektrolytischen

Aluminiumgleichrichters bisher besonders daran gescheitert ist, daß die Aluminiumzelle bei starker Erwärmung unwirksam wird. Für Tantal wurde der Einfluß der Temperatur mit einer 0,02proz. Lösung von  $K_2CO_3$  durch Formieren bei 0°C., stufenweises Erwärmen auf 25, 50, 75, 95°C., und stufenweises Wiederabkühlen auf dieselben Temperaturen untersucht. Bei gleicher Temperatur ergaben sich für beide Fälle nahezu dieselben Werte. Die Resultate der Messungen sind in nebenstehender Fig. 3 eingetragen. Zum Vergleich sind die für Aluminium in 1,7proz. Lösung von  $(NH_4)_2HBO_3$  erhaltenen Werte hinzugefügt.

Die Kurven zeigen, daß bei höherer Temperatur der

Ferner, daß Tantal durch die Temperatur viel weniger beeinflußt wird als Aluminium.

Es kommt noch hinzu, daß Aluminium in allen anderen Elektrolyten weit stärker durch die Temperatur beeinflusst wird als in  $(\text{NH}_4)_2\text{HBO}_3$ , so daß die angegebenen Kurven exzeptionell günstige Werte darstellen. Der Reststrom (d. i. der bei einer bestimmten Spannung, welche kleiner als die maximale ist, stets übrig bleibende Strom) ist beim Aluminium bei höheren Temperaturen viel größer als beim Tantal. Er ist es aber gerade, der eine einmal eingetretene Erwärmung der Zelle verstärkt und dadurch ihren Niederbruch herbeiführt.

##### 5. Stromunterbrechungen.

In dieser Hinsicht ist also Tantal im Vorteil. Dafür ist es aber wieder im Nachteil infolge der Empfindlichkeit der Gashaut gegen Ausschalten.

Bei Aluminium in  $(\text{NH}_4)_2\text{HBO}_3$  ist die Dicke der Gashaut nach dem Ausschalten des Stromes so konstant, daß eine Änderung während der jedesmal mehrere Minuten dauernden Kapazitätsmessungen nicht zu konstatieren war. Bei Tantal ist im günstigsten Falle, in Lösungen kohlenaurer Alkalien, die Abnahme der Gashaut und vor allem die Verschlechterung des dielektrischen Widerstandes nach dem Ausschalten immer noch so groß, daß sie Kapazitätsmessungen von mehreren Minuten unmöglich macht.

Im allgemeinen nimmt die Unbeständigkeit mit zunehmender Verdünnung der Lösung und mit zunehmender Maximalspannung zu. Die folgende Tab. 3 möge die Geschwindigkeit veranschaulichen, mit der die Gashaut in einigen günstigen Fällen dünner wird.

Die in der Tab. 3 angegebenen Kapazitäten wurden durch absolute Messungen bei 56 und 130 Perioden in der Sekunde erhalten. Aus der Differenz der Kapazitäten der beiden Perioden wurde der in der Tabelle angegebene Widerstand und damit die angegebene reine Kapazität errechnet. Die Tabelle zeigt für beide Fälle eine rapide Abnahme des Widerstandes nach dem Ausschalten. Die Kapazität nimmt anfangs beschleunigt, später wieder langsamer zu und scheint sich einem Endwerte zu nähern.

Tabelle 3.

| Elektrolyt           | For-<br>mierungs-<br>spannung | Zeit nach<br>dem Aus-<br>schalten | Kapazität<br>der Gashaut | Widerstand<br>der Gashaut | Dicke der<br>Gashaut<br>für $\epsilon = 1$ |
|----------------------|-------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|---------------------------|--|
| $K_2CO_3$<br>0,1 %   | 300 Volt                      | 0                                 | $6,70 \cdot 10^{-8}$ F.  | $8,17 \cdot 10^5$ Ohm     | 29,6 $\mu\mu$                              |
|                      |                               | 10 Sek.                           | 7,45 "                   | 5,70 "                    | 26,7 "                                     |
|                      |                               | 20 "                              | 7,70 "                   | 3,80 "                    | 25,8 "                                     |
|                      |                               | 30 "                              | 7,80 "                   | 2,80 "                    | 25,5 "                                     |
|                      |                               | 1 Min.                            | 8,10 "                   | 1,33 "                    | 24,6 "                                     |
|                      |                               | 2 "                               | 8,50 "                   | 1,33 "                    | 23,4 "                                     |
|                      |                               | 3 "                               | 9,00 "                   | 1,17 "                    | 22,1 "                                     |
|                      |                               | 4 "                               | 9,50 "                   | 1,08 "                    | 20,9 "                                     |
|                      |                               | 5 "                               | 10,08 "                  | 1,02 "                    | 19,7 "                                     |
|                      |                               | 6 "                               | 10,70 "                  | 1,00 "                    | 18,6 "                                     |
|                      |                               | 7 "                               | 11,42 "                  | 1,00 "                    | 17,4 "                                     |
|                      |                               | 8 "                               | 12,20 "                  | 0,98 "                    | 16,3 "                                     |
| $K_2CO_3$<br>0,025 % | 700 Volt                      | 0                                 | $3,18 \cdot 10^{-8}$ F.  | $10,0 \cdot 10^5$ Ohm     | 62,6 $\mu\mu$                              |
|                      |                               | 10 Sek.                           | 3,20 "                   | 8,6 "                     | 62,2 "                                     |
|                      |                               | 20 "                              | 3,21 "                   | 7,6 "                     | 62,0 "                                     |
|                      |                               | 30 "                              | 3,23 "                   | 6,7 "                     | 61,6 "                                     |
|                      |                               | 1 Min.                            | 3,32 "                   | 4,6 "                     | 59,9 "                                     |
|                      |                               | 1,5 "                             | 3,55 "                   | 3,6 "                     | 56,0 "                                     |
|                      |                               | 2 "                               | 3,85 "                   | 2,9 "                     | 51,7 "                                     |
|                      |                               | 2,5 "                             | 4,35 "                   | 2,4 "                     | 45,7 "                                     |
|                      |                               | 3 "                               | 5,13 "                   | 2,0 "                     | 38,8 "                                     |
|                      |                               | 3,5 "                             | 6,40 "                   | 1,6 "                     | 31,1 "                                     |
|                      |                               | 20 Std.                           | 13,30 "                  | 0,32 "                    | 15,0 "                                     |
|                      |                               | 40 "                              | 16,50 "                  | 0,40 "                    | 12,0 "                                     |

## 6. Eigenschaften der festen Haut.

Die feste Haut wächst beim Tantal ebenso wie beim Aluminium dauernd mit der hindurchgeschickten Elektrizitätsmenge, was sich sehr bequem durch die Änderung der an ihr auftretenden Interferenzfarben bei konstanter Spannung und konstanter Dicke der Gashaut beobachten läßt. Da die Tantalstäbe bei vorsichtiger Behandlung mit Schmirgel eine hohe Politur annehmen und die feste Haut in dünnen Schichten sehr durchsichtig ist, lassen sich schön leuchtende Interferenzfarben erzielen. Wenn die Zelle z. B. an 160 Volt gelegt wurde, begann das Tantal nach einiger Zeit violett zu werden.



Dann wurde es blau, das Blau wurde heller und ging ins Grün über und so wanderte die Färbung langsam durch das ganze Spektrum hindurch, um wieder mit violett zu beginnen. Nach dessen dritter Wiederkehr, also bei einer Dicke der festen Haut von ca.  $700\ \mu$  begannen die Farben zu verblassen, weil die Haut trübe wurde. Die Dicke der Gashaut war hierbei konstant gleich  $13\ \mu$  (wenn  $s = 1$ ).

Wird die Dicke der festen Haut durch Kapazitätsmessungen ermittelt, nachdem die Zelle getrocknet und mit Quecksilber gefüllt ist, so ist große Vorsicht geboten, da die feste Haut einen letzten Rest von Feuchtigkeit nur sehr schwer abgibt. Solange sie aber noch eine Spur davon enthält, ist die (mit Quecksilber gefüllte) Zelle ein Kondensator mit zwei verschiedenen hintereinander geschalteten Dielektrizis, nämlich der Gashaut mit sehr hohem Widerstande und der nicht ganz trockenen festen Haut mit geringerem Widerstande. Bei Kapazitätsmessungen mit Gleichstrom erhält man dann für die Dicke der festen Haut stets zu geringe Werte, die den richtigen um so näher liegen, je geringer der Widerstand, also je größer die Feuchtigkeit der festen Haut ist.

Hierauf dürfte vielleicht auch ein Widerspruch in den Versuchen von O. M. Corbino<sup>1)</sup> zurückzuführen sein, welcher die Kapazität der auf Aluminium in Lösungen von weinsaurem Natrium-Kalium gebildeten festen Haut zu messen versuchte. Er konstatierte zunächst: 1. daß die Dicke der „elektrisch wirksamen Schicht“ (i. e. Gashaut) von der Dauer der Einschaltung fast unabhängig ist, 2. daß die Dicke der festen Haut nach optischen Beobachtungen dauernd mit der hindurchgeschickten Elektrizitätsmenge zunimmt. Nun ermittelt er die Dicke der „trockenen“ festen Haut durch Füllen der getrockneten Zelle mit Quecksilber und findet, daß die so erhaltenen Werte nicht mit den optischen Beobachtungen, sondern mit den Kapazitätsmessungen im Elektrolyten übereinstimmen. Da nun das Quecksilber nicht wie Wasser in die Poren der festen Haut eindringen kann, so mußte dieselbe eben noch Feuchtigkeit enthalten.

Dieser Fall trat bei den eigenen Messungen wiederholt

---

1) O. M. Corbino, Il Nuovo Cimento p. 113. Sept. 1906.

ein und es zeigte sich stets, daß ein sorgfältigeres Trocknen sogleich zu sehr viel geringeren Kapazitäten führte. Wenn die feste Haut vom Elektrolyten erfüllt ist, ist ihr Widerstand so gering, daß er bei der Kapazitätsmessung der Gashaut nicht in Frage kommt.

#### 7. Eigenschaften der Gashaut.

Da die Gashaut der Tantalelektroden bei sämtlichen untersuchten Elektrolyten gegen Ausschalten empfindlich ist, war die Ermittlung ihrer Kapazität als Funktion der ausgehaltenen Spannung etwas unbequem. Denn erstens kann bei der absoluten Messung mit einem rotierenden Unterbrecher nicht gut die volle Spannung an der Zelle (bis 980 Volt) auch zugleich als Meßspannung benutzt werden; zweitens würde es nicht einmal viel nützen, weil der Unterbrecher die Zelle in jeder Periode einmal kurzschließt.

Eine Beobachtung der Zunahme der Kapazität mit der Zeit nach dem Ausschalten und Extrapolation auf die Zeit Null ergab auch keine guten Werte, weil die Zunahme der Kapazität im ersten Moment nach dem Ausschalten zu unregelmäßig verlief.

Um den Einfluß des Ausschaltens nach Möglichkeit auszuschließen, blieb die Zelle dauernd an der Formierungsspannung und wurde bei laufendem Unterbrecher immer nur einen Moment in die Anordnung zur Kapazitätsmessung umgeschaltet; dem dabei erfolgenden Ausschlage des Galvanometers gemäß wurde der veränderliche Widerstand des Kapazitätskreises so lange geändert, bis das Galvanometer in Ruhe blieb. Solche Einstellungen wurden jedesmal bei drei verschiedenen Perioden vorgenommen. Die zu verschiedenen Zeiten für denselben Punkt der Kurve erhaltenen Werte stimmten befriedigend überein. Der aus den Kapazitätsmessungen (bei 40—150 Perioden in der Sekunde) errechnete (scheinbare) „Widerstand“ der Gashaut stieg von  $8,2 \cdot 10^4$  Ohm pro qcm bei 20 Volt Maximalspannung bis auf  $2,0 \cdot 10^7$  Ohm pro qcm bei 980 Volt Maximalspannung.

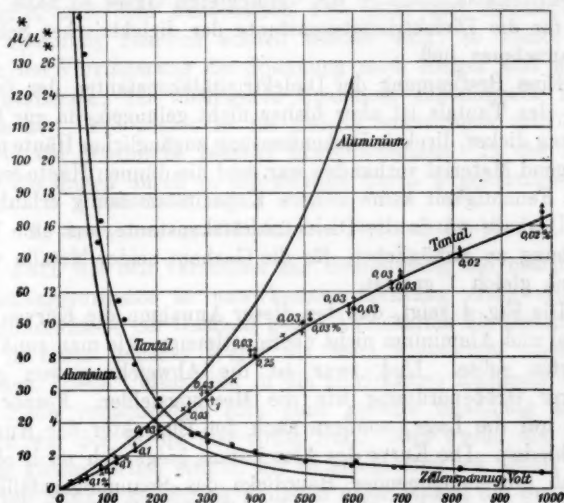
Da die Bestimmung der Oberfläche der Tantalstäbe wegen ihrer geringen Größe nicht sehr genau sein konnte, wurde mit allen drei Stäben beobachtet, um die Genauigkeit der Ergeb-

nisse zu erhöhen. Außerdem wurde sowohl der Elektrolyt als auch die Konzentration variiert, und es zeigte sich auch hier, daß die Beziehung zwischen Dicke der Gashaut und maximal ausgehaltener Spannung von beiden unabhängig ist.

In die nachstehende Fig. 4 ist sowohl für Tantal als auch für Aluminium als Funktion der ausgehaltenen Spannung

\* Dicke der Gashaut  $\mu\mu$

\*\* Kapazität der Gashaut pro qcm in  $10^{-6}$  Mikrofarad



Kapazität pro qcm und Dicke (für  $\epsilon = 1$ ) der Gashaut von Tantal- und Aluminiumanoden in Abhängigkeit von der ausgehaltenen Spannung.

$t = 0^\circ \text{C.}; \times = 0,05 \text{ Proz. } \text{KH}_2\text{PO}_4$ .

$\bullet = \text{K}_2\text{CO}_3$ , die beigefügten Zahlen sind die Konzentrationen in Proz.

Fig. 4.

erstens die Kapazität der Gashaut pro qcm, zweitens ihre Dicke eingetragen. Der Einfachheit halber wurde dabei  $\epsilon = 1$  gesetzt.

In der Arbeit über Aluminium war zwar für die Gashaut  $\epsilon = 1,4$  abgeleitet, und die Gründe, die dazu führten, nämlich daß die Gashaut unter elektrostatischen Drucken von

mehreren Tausend Atmosphären steht und bei Entfernen dieser Drucke nicht expandiert, also sich dauernd in einem Zustande großer Verdichtung befinden muß, diese Gründe gelten auch hier.

Da sich aber die Gashaut wahrscheinlich in den Poren der festen Haut befindet, so kommt nicht nur die Dielektrizitätskonstante des verdichteten Gases, sondern auch die der festen Haut in Frage. Diese war beim Aluminium nach einer allerdings ziemlich rohen Methode zu 1,5 bestimmt, lag also der Dielektrizitätskonstanten des verdichteten Gases so nahe, daß sich für die Dielektrizitätskonstante der dielektrischen Schicht 1,4 annehmen ließ.

Eine Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten der festen Haut des Tantals ist aber bisher nicht gelungen, da zur Herstellung dicker, direkter Dickenmessung zugänglicher Häute nicht genügend Material vorhanden war, und die dünnen Häute wegen ihrer Feuchtigkeit keine sichere Kapazitätsmessung erlaubten.

Deshalb wurde die Dielektrizitätskonstante, um eine Vergleichung zu ermöglichen, für die Gashaut beider Metalle willkürlich gleich 1 gesetzt.

Die Fig. 4 zeigt, daß bei dieser Annahme die Kurven für Tantal und Aluminium nicht übereinstimmen, wie man zunächst erwarten sollte. Und zwar ist die Abweichung von ganz anderer Größenordnung wie die Messungsfehler. Ferner ist nicht nur die Lage, sondern auch der Charakter der Kurven verschieden. Die Kurve des Aluminiums biegt sich nach oben, so daß mit zunehmender Hautdicke das Spannungsgefälle in der Haut abnimmt, während sich die Tantalkurve eher umgekehrt verhält.

Im Zusammenhange damit steht wohl ein sehr träges Wachsen der Gashaut des Tantals. Wenn nämlich bei Aluminium die Spannung von z. B. 400 auf 500 Volt erhöht wird, so steigt die Dicke der Gashaut in kurzer Zeit auf den 500 Volt entsprechenden Wert. Beim Tantal dagegen ist die Gashaut, welche 400 Volt aushält, bei einer ganz geringen Zunahme des Reststromes auch imstande 500 Volt auszuhalten, und wenn ihre Dicke für 500 Volt 1—2 Stunden nach der Spannungserhöhung bestimmt wird, so ergibt sich fast derselbe Wert, wie für 400 Volt, und erst ganz allmählich wird die Gashaut dicker.

Deshalb konnte immer erst wieder eine Beobachtung angestellt werden, nachdem die Zelle 24 Stunden an der neuen Spannung gelegen hatte.

Die Kontrolle, ob denn auch wirklich die Dicke sich vollständig auf den der Spannung entsprechenden Wert ausgebildet hatte, wurde dadurch erreicht, daß diese Versuche nicht nur bei stufenweiser Erhöhung, sondern auch bei stufenweiser Erniedrigung der Spannung ausgeführt wurden. Da ja die Gashaut nach dem Ausschalten, also auch nach Erniedrigung der Spannung ziemlich schnell dünner wird, so stellte sich auch bei Verringerung der Spannung nach einiger Zeit wieder die geringere, der niedrigeren Spannung zukommende Hautdicke her. Die beiden so für gleiche Spannungen erhaltenen Werte der Hautdicke mußten übereinstimmen. In der Figur sind die ersten durch  $\uparrow$ , die zweiten durch  $\downarrow$  gekennzeichnet.

#### 8. Spannungsgefälle in unwirksamer Richtung.

Auch bei den Versuchen zur Bestimmung des maximalen Spannungsverlustes in unwirksamer Richtung erschwerte die Empfindlichkeit der Gashaut gegen Ausschalten die Messungen, die in etwas anderer Weise als beim Aluminium angestellt wurden. Beim Umschalten in die unwirksame Richtung wurde die Zelle zunächst an eine ganz geringe Spannung gelegt. Dann war der Strom fast völlig Null. Nun wurde die Spannung kontinuierlich erhöht, bis in einem ziemlich scharf markierten Punkte der Strom plötzlich unter Sinken der Spannung zu steigen begann. So ergab sich also auch hier eine gewisse Maximalspannung.

Die Messungen wurden wegen der Abnahme der Gashaut nach dem Ausschalten möglichst schnell ausgeführt. Immerhin sind die so erhaltenen Werte um einige Volt unsicher. Sie müssen mit den von Hobbs<sup>1)</sup> bei sehr geringen Elektrodenabständen gefundenen Funkenentladungspotentialen übereinstimmen. Hobbs fand bei Funkenentladung zwischen Aluminiumelektroden ein konstantes Spannungsgefälle von 105 Volt/ $\mu$ , zwischen Platinelektroden 195 Volt/ $\mu$ . Die Werte für die anderen Metalle lagen dazwischen. Das Gefälle scheint

1) G. M. Hobbs, Phil. Mag. (6) 10. p. 617. 1905.

mit dem spezifischen Gewicht der Elektroden zuzunehmen. Tantal wurde nicht untersucht. In der folgenden Tabelle 4 ist dafür mit einer gewissen Willkür 190 Volt/ $\mu$  angenommen.

Tabelle 4.

| Maximalspannung in wirksamer Richtung | Dicke der Gashaut          |                              | Gemessene Maximalspannung in unwirksamer Richtung | Maximalspannung in unwirksamer Richtung berechnet für ein Spannungsgefälle von 190 Volt/ $\mu$ für |                  |
|---------------------------------------|----------------------------|------------------------------|---|--|------------------|
|                                       | $\epsilon = 1$<br>$\mu\mu$ | $\epsilon = 1,4$<br>$\mu\mu$ |   | $\epsilon = 1$   | $\epsilon = 1,4$ |
| 248 Volt                              | 22,6                       | 31,6                         | 9,5 Volt  | 4,3 Volt   | 6,0 Volt         |
| 410 „                                 | 41,5                       | 58,1                         | 14 „  | 7,9 „  | 11,0 „           |
| 525 „                                 | 51,0                       | 71,3                         | 18 „  | 9,7 „  | 13,6 „           |
| 660 „                                 | 61,3                       | 85,8                         | 23 „  | 11,7 „   | 16,3 „           |
| 820 „                                 | 72,0                       | 100,8                        | 30 „  | 13,7 „   | 19,2 „           |
| 980 „                                 | 82,0                       | 114,7                        | 40 „  | 15,6 „   | 21,8 „           |

Die Tabelle 4 zeigt, daß die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den nach Hobbs ermittelten Werten für  $\epsilon = 1$  schlecht, für  $\epsilon = 1,4$  (für Aluminium abgeleiteter Wert) etwas besser ist.

#### 9. Durchschlagsversuche.

Der Versuch, eine Gashaut, die bis zu einer bestimmten Spannung formiert ist, bei einer viel geringeren Spannung zu durchschlagen, dadurch, daß Quecksilber in die Zelle gefüllt wird, das den Elektrolyten verdrängt und nun für die Gashaut eine Metallkathode anstatt der vorherigen Elektrolytkathode bildet, gelingt auch beim Tantal. Es wurden dabei folgende Werte erhalten:

Tabelle 5.

Tantal in 0,02 Proz.  $K_2CO_3$ -Lösung;  $t = 0^\circ C$ .

| Spannung, bis zu welcher formiert wurde | Dauer der Formierung | Durchschlagsspannung gegen Quecksilber |
|---|----------------------|--|
| 400 Volt                                | 20 Min.              | 180 Volt                               |
| 520 „                                   | 20 „                 | 300 „                                  |
| 650 „                                   | 20 „                 | 445 „                                  |
| 650 „                                   | 2 Stunden            | 490 „                                  |
| 650 „                                   | 20 „                 | 630 „                                  |
| 950 „                                   | 3 „                  | 550 „                                  |

Bezüglich der Bedeutung und Erklärung des Versuches muß auf die zweite Arbeit über Aluminium verwiesen werden.

#### IV. Verhalten weiterer Metalle.

Die elektrolytische Ventilwirkung, welche bisher beim Aluminium und Magnesium beobachtet wurde, stellt sich außerdem noch bei Tantal und gemäß dem Patent von Siemens & Halske wohl auch bei Niob und Vanadium ein, und zwar bei Ta (Nb, V) in allen untersuchten Elektrolyten, bei Al in vielen, bei Mg in sehr wenigen.

Da das eigentlich Wirksame die Gasschicht auf der Oberfläche des Metalles ist, so müssen alle hier behandelten Erscheinungen, wenn auch in sehr verschiedenem Grade, überall da auftreten, wo sich bei der Elektrolyse eine anodische Gashaut bildet. Wo diese Gashaut aber nicht durch das Gerüst einer porösen festen Haut gestützt wird, kann sie nur ganz minimale Dicken erreichen, so daß die ganzen Erscheinungen schwer zu ermitteln sind und leicht durch andere verdeckt werden. Wenn aber die Bedingungen so gewählt werden, daß sich auf der Oberfläche der Anode eine feste poröse Haut bilden kann, wozu im allgemeinen erforderlich ist, daß die Anode im Elektrolyten schwer löslich ist und mit ihm eine schwer lösliche Verbindung bilden kann, so müssen sich alle die erwähnten Erscheinungen in verstärktem Grade ausbilden. Es läßt sich erwarten, daß sich diese Bedingungen durch geeignete Wahl des Elektrolyten, der Konzentration, der Temperatur und Formierungsstromdichte für fast alle Metalle herstellen lassen, und daß durch das Studium der dabei auftretenden Erscheinungen viele Eigentümlichkeiten in dem Verhalten der Elektroden der Erklärung näher zu bringen sind.

So fand z. B. bezüglich der Unipolarität Holtz<sup>1)</sup>, daß in Form relativ kleiner Elektroden, also bei hoher Stromdichte, die Metalle Fe, Pb, Ni, Sb, Bi in 1proz.  $H_2SO_4$ , sowie Cu in  $CuSO_4$  und  $CuCl_2$  der Ventilwirkung des Aluminiums nahe kommen.

1) W. Holtz, Physik. Zeitschr. 6. p. 480. 1905.



**Zusammenfassung.**

Die elektrolytische Ventilwirkung der Tantalelektroden ist der der Aluminiumelektroden ähnlich, zeigt aber folgende besondere Eigentümlichkeiten.

1. Tantalelektroden formieren sich schneller.
2. Sie zeigen die Ventileigenschaften in allen untersuchten Elektrolyten.
3. Die höchsten Spannungsabdresselungen lassen sich in den Alkalisalzen der Kohlensäure erreichen, nämlich bis annähernd 1000 Volt.
4. Diese Wirksamkeit sinkt in allen Elektrolyten stark mit zunehmender Konzentration.
5. Der schädliche Einfluß der Erwärmung der Zelle ist bei Tantal wesentlich geringer als bei Aluminium.
6. Der schädliche Einfluß von Stromunterbrechungen ist beim Tantal wesentlich größer.
7. Die Beziehung zwischen Dicke der Gashaut und ausgehaltener Spannung ist bei Annahme gleicher Dielektrizitätskonstante für Tantal eine andere als für Aluminium.
8. Das Spannungsgefälle in der Gashaut bei unwirksamer Stromrichtung (Ta-Kathode) stimmt mit den Werten für das Spannungsgefälle bei Funkenentladung und sehr kleinen Elektrodenabständen (nach Hobbs) nicht gut überein.
9. Die Durchschlagsversuche gegen Quecksilber ergeben dasselbe wie bei Aluminium.
10. Die elektrolytische Ventilwirkung wird in stark ausgesprochener Weise bei Ta, V, Nb, Al, Mg beobachtet, scheint aber unter günstigen Verhältnissen auch bei anderen Metallen vorzukommen.

(Eingegangen 10. April 1907.)

### 3. Über den Dopplereffekt im Spektrum der Kanalstrahlen des Wasserstoffs; von F. Paschen.

(Hierzu Taf. III.)

Im folgenden sei kurz über einige Beobachtungen berichtet, welche durch die schöne Entdeckung des Hrn. J. Stark<sup>1)</sup>, sowie durch seine und seiner Schüler daran angeknüpfte Arbeiten veranlaßt waren.

Der Spektralapparat bestand aus einem Rowlandschen Konkavgitter von 10 cm Durchmesser und 3,03 m Krümmungsradius, welches aber zur Erlangung größerer Lichtstärke in einer zuerst von C. Runge<sup>2)</sup> und mir angegebenen und versuchten Art benutzt wurde: Der Spalt stand in der Brennebene eines Objektives von 7 cm Öffnung, so daß ein paralleles Strahlenbündel auf das Gitter fiel. In der Gitternormalen ist das Spektrum dann um den halben Krümmungsradius vom Gitter entfernt scharf und etwa 4 mal lichtstärker als in der Rowlandschen Anordnung. Außerdem sind die Spektralbilder des Spaltes in der Normalen stigmatisch abgebildet. Die Abbildung ist auch noch in einiger Entfernung von der Normalen brauchbar, so daß z. B. bei meiner Aufstellung in der ersten Gitterordnung zwischen den Wellenlängen 6000 und 3700 Å.-E. genügende Schärfe herrschte, wenn die Wellenlänge 4800 Å.-E. in der Normalen lag. Die Dispersion variierte und betrug in der Normalen etwa 9,4 Å.-E. pro Millimeter, an den Rändern der dem Spektrum angepaßten Kamera 8,2 Å.-E. pro Millimeter.

Die Entladungsröhren waren 5 cm weit. Die Anode befand sich entweder am Ende der Röhre oder in einem senkrecht an sie angesetzten Seitenrohre. Die Kathode bestand aus Aluminium und hatte möglichst viele runde Löcher, deren Weite zwischen 0,6 und 5 mm variiert wurde, bei jeder Kathode

1) J. Stark, Gött. Nachr. 1905; Physik. Zeitschr. 6. p. 892. 1905  
7. p. 249, 251, 353. 1906; Ann. d. Phys. 21. p. 401. 1906.

2) C. Runge u. F. Paschen, Wied. Ann. 61. p. 644. 1897.

aber gleich blieb. Zur Messung des Kathodenfallpotentials befand sich eine Sonde aus einem kurzen dünnen Platindraht im Beginne des Glimmlichtes. Die Kanalstrahlen durchliefen hinter der Kathode eine Länge, welche zwischen 5 und 13 cm variiert wurde. Zur Beobachtung parallel der Kanalstrahlbewegung ließ man die Strahlen auf einen Fleck nahe dem Ende der Röhre konvergieren und bildete diesen Konvergenzfleck mit einem Objektiv auf dem Spalte ab. Stellt man parallele Strahlen direkt vor den Spalt, so beobachtet man besonders bei großem Öffnungswinkel des Spektralapparates nicht exakt genug in der Translationsrichtung. Man muß vielmehr bei solcher Strahlenanordnung eine Linse einschieben, welche um ihre Brennweite vom Spalte entfernt steht.

Zur Erzeugung der Entladung diente bis 3100 Volt eine Hochspannungs-Akkumulatorenbatterie, für höhere Spannungen ein Induktorium mit einem Quecksilberstrahlunterbrecher.

Das Gas wurde elektrolytisch aus sehr verdünnter Schwefelsäure mit sehr schwachem Strome hergestellt und in einem an die Röhre angeblasenen Vorratsraume mit Phosphorpentoxyd getrocknet. Zur Reinigung vom Quecksilberdampf diente anfangs ein Behälter mit Schwefelstücken, der durch eine Röhre mit Kupferspähen von der Entladungsröhre getrennt war. Später trat dazu ein zweiter Behälter mit Kokosnußkohle, der in flüssige Luft tauchte. Dieser reinigt den Wasserstoff selbst bei Gegenwart gefetteter Schiffe und Hähne vollkommen, weil alle Verunreinigungen, welche z. B. beim Stromdurchgang anfangs entstehen, von der Kohle viel stärker absorbiert werden, als Wasserstoff. Da die Kohle aber auch bedeutende und vom Drucke abhängige Mengen Wasserstoff absorbiert, so ist diese Einrichtung zugleich ein wirksamer Druckregulator. Dies ist wegen der auch in Wasserstoff beträchtlichen Selbstevakuation für längere Versuche wichtig. 12 stündige Expositionen konnten bei dieser Anordnung leicht ohne jegliche Wartung unter fast konstantem Gasdrucke und entsprechend konstantem Entladungspotential ausgeführt werden. Das Kohlekölbchen befand sich dabei dauernd in einer Dewarschen  $1\frac{1}{2}$  Literflasche, in der sich die flüssige Luft 10 Tage lang hielt. Da der Siedepunkt dieser flüssigen Luft langsam steigt, vermindert sich die Absorptionsfähigkeit der Kohle für

Wasserstoff in gleichem Maße, so daß der Gasdruck langsam etwas steigt. Die letzten Reste der flüssigen Luft verändern ihren Siedepunkt schneller und sind daher nicht mehr brauchbar.

Die Ausmessung der Spektrogramme geschah, soweit die Dopplerstreifen nicht allzu unscharf waren, mit einem Abbeschen Komparator, bei größerer Unschärfe mit einer von mir früher angegebenen photometrischen Anordnung.<sup>1)</sup> Bei ihr ist das Mikroskop des Komparators nach Fortnahme seines Okulars verlängert durch ein photometrisches Pyrometer von Wanner. Die zu messende Platte liegt auf dem Komparator-schlitten. Die Linie wird durch das Mikroskopobjektiv scharf auf dem Spalte des Photometers abgebildet. Man blendet so aus dem Dopplerstreifen schmale Bezirke aus und mißt ihre photographische Schwärzung. Die Schwärzungskurve des Dopplerstreifens und der Ruhelinie, welche durch schrittweises Verschieben des Schlittens erhalten wird, gestattet z. B. exakt das Maximum der Schwärzung und seine Entfernung von der Ruhelinie zu bestimmen.

Meine Beobachtungsergebnisse weichen zum Teil recht erheblich von denjenigen des Hrn. J. Stark ab. So ist nach allen meinen Photographien für jeden Versuch der Dopplerstreifen bei allen beobachteten Linien der Wasserstoffserie genau identisch verschoben, wenn man die Verschiebung durch  $\Delta\lambda/\lambda$  mißt. Nach Hrn. J. Stark<sup>2)</sup> soll dies nur für die Stelle größter Verschiebung gelten (p. 414), das Maximum der Schwärzung (p. 443) und die Stelle kleinster Verschiebung (p. 442) dagegen sollen für kleinere Wellenlängen stärker verschoben sein, als für größere Wellenlängen der Serie. Meine Erfahrungen geben keinen Anhaltspunkt zur Stütze der beiden letztgenannten Behauptungen des Hrn. Stark. Fig. 1 enthält z. B. die photometrisch ermittelten Schwärzungskurven der Linien  $H_\beta$ ,  $H_\delta$ ,  $H_\epsilon$ ,  $H_\zeta$  einer Aufnahme (Spannung gleich 3100 Volt, Dunkelraumlänge gleich 58 mm). Die Abszissen sind für alle Linien die vom Orte der Ruhelinie an gerechneten Werte  $\Delta\lambda/\lambda$ . Die Ordinaten sind zwar den Intensitäten nicht proportional, gestatten aber den Beginn und das Maximum

1) F. Paschen, Physik. Zeitschr. 5. p. 563. 1904.

2) J. Stark, Ann. d. Phys. 21. p. 401. 1906.

der Schwärzung zu beurteilen. Bei  $H_\delta$  ist der Beginn des Dopplerstreifens etwas weiter abgerückt, als bei  $H_\beta$ . Zugleich ist aber die Stelle größter Verschiebung der Ruhelinie näher. Der ganze Streif ist also schmaler. Der Grund liegt darin, daß  $H_\delta$  weniger geschwärzt ist. Bei dieser Aufnahme war  $H_\gamma$  zu stark exponiert und daher nicht mehr zu photometrieren. Die wiedergegebene Kurve  $H_\gamma$  entstammt einer anderen Aufnahme unter genau denselben Bedingungen, nur daß die Expositionszeit 9 mal kleiner war. (Die Aufnahme ist unmittelbar hinter der ersten gemacht.)  $H_\gamma$  hat hier ungefähr dieselbe Schwärzung

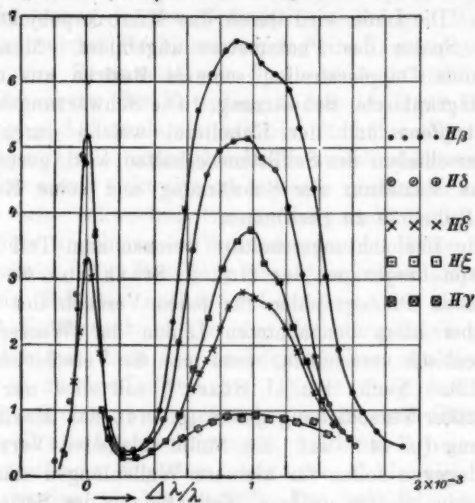


Fig. 1.

wie  $H_\epsilon$  der ersten Aufnahme. Man sieht, daß der Dopplerstreif von  $H_\gamma$  schmaler erscheint als der von  $H_\delta$  der ersten Aufnahme und ungefähr so breit und so gestaltet ist, wie der von  $H_\epsilon$  der ersten Aufnahme. Auf Eastmanfilms wirkt  $H_\beta$  viel stärker als die übrigen Wasserstofflinien. Mit ihnen aufgenommen hat  $H_\beta$  das schmalste Minimum. Auf Schleussnermomentplatten wirkt  $H_\gamma$  bedeutend mehr als  $H_\beta$ . Dort hat  $H_\gamma$  das schmalste Minimum.  $H_\beta$  und  $H_\delta$  sind dort ungefähr gleich geschwärzt und haben gleiche Breite des Minimums. Auf Lumière  $\Sigma$ -Platten wirkt  $H_\gamma$  nur wenig stärker als  $H_\beta$  und

hat dann auch nahe die gleiche Breite des Minimums. Verschieden stark geschwärzte Dopplerstreifen lassen sich bezüglich des Beginnes und des Endes nicht vergleichen, wenn sie beiderseits unscharf sind, wie im obigen Beispiele. Man kann aber zeigen, daß die Linien immer völlig gleich werden, wenn man durch passende Exposition für gleiche Schwärzung sorgt. Dies habe ich ausnahmslos für alle Aufnahmen bei jeder Entladungsspannung gefunden.

Schärfer als für das Minimum läßt sich die gleiche Verschiebung für das Schwärzungsmaximum verschiedener Linien nach der photometrischen Methode zeigen. Denn die Maxima z. B. der Kurven Fig. 1 lassen sich ziemlich genau bestimmen. Folgende Tabelle gibt die Resultate einiger solcher Messungen wieder, wobei eine Horizontalreihe immer einer einzigen Aufnahme entstammt.

Tabelle I.

$\Delta\lambda/\lambda \times 10^3$  für die Stelle größter Schwärzung.

| Kathodenfall, Volt | Länge des Dunkelr. mm | $H_\beta$          | $H_\gamma$         | $H_\delta$         | $H_\epsilon$       | $H_\zeta$          |
|--------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 3100               | 58                    | 0,97 <sup>1)</sup> |                    | 0,95 <sup>1)</sup> | 0,98 <sup>1)</sup> | 1,00 <sup>1)</sup> |
| 3100               | 58                    | 0,97               | 0,97 <sup>1)</sup> | 0,99               |                    |                    |
| 3000               | 55                    | 0,93               | 0,90               | 0,91               |                    |                    |
| 3000               | 70                    | 0,92               | 0,94               | 0,96               | 0,94               |                    |
| 5800               | 63                    | 1,17               | 1,18               | 1,23               |                    |                    |
| 11000              | 65                    | 1,27               | 1,26               | 1,30               |                    |                    |
| 17400              | 80                    | 1,41               | 1,40               | 1,40               |                    |                    |
| 690 <sup>2)</sup>  | 30                    | 0,93               | 0,94               | 0,94               | 0,98               |                    |

Die im folgenden zu behandelnden Resultate sind stets aus übereinstimmenden Messungen an  $H_\beta$  und  $H_\gamma$  abgeleitet. Diese Linien waren meistens auf Lumière  $\Sigma$ -Platten in annähernd gleicher Schwärzung photographiert.

Für Kathodenfallwerte von weniger als 3000 Volt sind zwei verschieden stark verschobene Dopplerstreifen zu unterscheiden. Von diesen tritt bis etwa 800 Volt nur der stärkst abgelenkte auf. Er möge als Streif I bezeichnet werden. Zwischen 800 und 1100 Volt wird daneben der weniger ab-

1) Kurven der Fig. 1.

2) Diese Messung betrifft den Dopplerstreif I, alle übrigen den Dopplerstreif II, vgl. unten.

gelenkte sichtbar. Dieser sei als Streif II bezeichnet. Zwischen 1100 und 1300 Volt sind beide nebeneinander nahe gleich stark vorhanden. Sie sind aber getrennt durch einen weniger geschwärzten Zwischenraum. Für höhere Spannungen wird Streif I schwächer, ist bei 2000 Volt noch schwach zu sehen und verschwindet bei noch höheren Spannungen ganz oder bildet eine unscharfe Begrenzung des Streif II. Die Reproduktionen der Tafel in 3,7 facher Vergrößerung verdeutlichen dies Verhalten.

Auch der Gasdruck spielt für die relative Intensität beider Streifen eine Rolle derartig, daß Verringerung des Gasdruckes den Streifen I schwächt und den Streifen II dafür verstärkt. So ist Streif II bei 3100 Volt und kleiner Dunkelraumlänge unscharf nach Violett infolge von Streif I. Bei großer Dunkelraumlänge verschwindet Streif I fast ganz, und Streif II wird schärfer (vgl. die Tafel der Reproduktionen). Ebenso wird schon bei 1600 Volt Streif I sehr schwach bei einer Dunkelraumlänge von 8 cm. Diese Änderungen sind zwar völlig deutlich und sicher gestellt, aber nur von unbedeutender Größe. Die Hauptrolle spielt jedenfalls der Wert des Kathodenfalles. Die Reproduktionen stammen von einer Röhre mit Kanalstrahlöchern von 2,5 mm Durchmesser und einer Weglänge von ca. 6 cm hinter der Kathode.

Die Streifen sind bei niederen Potentialen ziemlich scharf und verbreitern sich, unschärfer werdend, bei höheren. Ihre Breite muß mit steigender Geschwindigkeit proportional der Verschiebung zunehmen, wenn alle bewegten Teile des Kanalstrahles ihre Geschwindigkeit in gleichem Maße vermehren. Ich habe nun, so schwierig es auch oft war, alle Platten so durchgemessen, daß von jedem Streif Anfang, Stelle größter Schwärzung und Ende der Schwärzung erhalten wird. Mit den beobachteten Werten des Kathodenfalles berechnen sich für jede dieser Stellen Werte von  $e/m$ , wobei angenommen wird, daß der ganze Kathodenfall für die erlangte Geschwindigkeit maßgebend ist. Es ist wahrscheinlich, daß der größte Teil der Kanalstrahlen aus der Ionisierung im Beginne der Glimmschicht stammt, so daß also der ganze Kathodenfall durchlaufen wird, und ohne Störung eine scharf definierte Geschwindigkeit im Dopplerstreif vorhanden sein mußte. Bei der Berechnung ist ferner in üblicher Weise angenommen, daß



sich die elektrische Energie  $Ve$  ohne Verlust in die kinetische Energie  $\frac{1}{2}mv^2$  verwandelt. Mittelwerte meiner Berechnungen enthält Tab. II. Unter  $V$  stehen die Potentialwerte des Kathodenfalles, zwischen denen die Potentiale der einzelnen Messungsreihen lagen und der Mittelwert aus diesen. Die Zahlen unter  $l$  geben die Grenzen an, zwischen denen die Länge des Dunkelraumes bei den verschiedenen Messungen variierte.

Tabelle II.

Werte von  $e/m$  nach  $\frac{\text{cm}^{1/2} \text{ g}^{1/2}}{\text{g}}$ .

| Anzahl<br>der<br>Mess. | $V$ Volt  |       | $l$ mm | II     |                                |       | I                 |           |
|------------------------|-----------|-------|--------|--------|--------------------------------|-------|-------------------|-----------|
|                        | Zwischen  | Mi.   |        | Anfang | $v_a \times 10^{-7}$<br>cm/sec | Max.  | Anf. I<br>Ende II | Max. Ende |
| 2                      | 410—430   | 420   | 10—30  |        |                                |       |                   | 5000      |
| 6                      | 465—525   | 500   | 20—30  | 1700?  | 1,30?                          |       | 3500              | 5200 6850 |
| 3                      | 690—895   | 800   | 20—32  |        |                                |       | 3400              | 5100 7080 |
| 4                      | 940—1070  | 990   | 23—37  | 950    | 1,37                           | 1800  | 3250              | 4910 7090 |
| 12                     | 1104—1275 | 1210  | 22—60  | 770    | 1,37                           | 1830  | 2840              | 4600 7050 |
| 9                      | 1370—1650 | 1500  | 30—70  | 680    | 1,43                           | 1650  | 2890              | 4430 7160 |
| 3                      | 1907—1916 | 1920  | 45—50  | 600    | 1,52                           | 1570  | 2590              | 5900      |
| 3                      | 2880—2950 | 2900  | 28—47  | 320    | 1,37                           | 1270? | 3000              |           |
| 7                      | 3030—3100 | 3100  | 55—90  | 410    | 1,59                           | 1370  | 3000              |           |
| 3                      | 5300—6000 | 5700  | 42—75  | 220    | 1,59                           | 1050  | 2300?             | (6400)*   |
| 1                      |           | 11000 | 65     | 90     | 1,41                           | 620   | 2800              |           |
| 1                      |           | 17400 | 80     | 90     | 1,77                           | 490   | 2100              |           |
| 1                      |           | 20000 | 120    | 125    | 2,24                           | 564   | 2350              |           |
| 1                      |           | 24600 | 130    | 140    | 2,68                           | 315   | 1300              |           |

\* Einmal beobachtet, vgl. unten.

Aus dieser Zusammenstellung folgt, daß der Streif I Werten von  $e/m$  entspricht, welche zwischen 3000 und 7000 liegen. Da diese Grenzen zwischen 500 und 1500 Volt annähernd die gleichen bleiben, scheint der Streif in diesem Gebiete das Gesetz zu befolgen, daß die elektrische Arbeit sich in kinetische verwandelt. Nicht dasselbe gilt für die Stelle größter Schwärzung, welche ja sicher zu beobachten ist. Sie rückt deutlich mit steigendem Potentiale nach kleineren

Werten  $e/m$ . Ähnlich steht es mit Streif II. Seine obere Grenze ist definiert, befolgt das allgemeine Gesetz bis etwa 10000 Volt und entspricht  $e/m = 3000$  etwa. Die Abweichungen in den Werten erklären sich durch die Unsicherheit einer derartigen Einstellung auf die Grenze eines unscharfen Streifs. Dagegen läßt sich das Abnehmen des Wertes  $e/m$  der unteren Grenze von 1000 bei 990 Volt auf etwa 100 bei Potentialen über 10000 Volt nicht mehr durch die Unsicherheit der Einstellung erklären, ebensowenig wie das Abnehmen des Wertes  $e/m$  der gut beobachteten Stelle maximaler Schwärzung von 1800 auf 300. Neben den Anfangswerten führt die Kolumne 6 die entsprechenden Anfangsgeschwindigkeiten  $v_a$ . Sie nehmen mit steigendem Potentiale deutlich zu. Das Leuchten im Streif II beginnt also nicht etwa stets bei der gleichen Geschwindigkeit. Die Werte der Tab. II, besonders die Lage der Maxima, sind nicht erheblich beeinflußt durch den Gasdruck (Dunkelraumlänge), die Weite der Kathodenlöcher und die Länge des Weges hinter der Kathode.

Man steht bei der Beurteilung dieser Resultate vor derselben Schwierigkeit, auf welche Hr. W. Wien<sup>1)</sup> bei seinen Beobachtungen über die magnetische Ablenkung und andere Eigenschaften der Kanalstrahlen gestoßen ist. Auch ergeben sich bei den hohen Potentialen ähnliche Werte von  $e/m$ , wie Wien auf anderem Wege fand. Ein Unterschied besteht darin, daß Wien bei sehr hohen Potentialen noch eine Grenze entsprechend einem Werte  $e/m = 10000$  gefunden hat, während nach meinen Messungen oberhalb 10000 Volt hiervon nichts mehr zu sehen ist. Nur in einem einzigen Falle erhielt ich bei einer Dunkelraumlänge von 42 mm und bei 6000 Volt den Streif I gut ausgeprägt. Seine obere Grenze entsprach  $e/m = 6400$ .

Es fragt sich, ob die von Wien für seine Resultate ersonnene Hypothese den Tatsachen gerecht wird. Wien nimmt Konstanz der Ladung, aber Vergrößerung der Masse etwa durch Zusammenballen mit Molekülen an. Der Wert  $e/m = 1900$  würde dann etwa 3—4 Molekülen + 1 Ion Wasserstoff entsprechen und der Wert 100 etwa der Aufnahme von 50 Mole-

1) W. Wien, Wied. Ann. 65. p. 440. 1898; Ann. d. Phys. 5. p. 421. 1901; 8. p. 244. 1902; 9. p. 660. 1902; 13. p. 669. 1904.

kühlen durch 1 Ion. Diese Hypothese allein entspricht den Tatsachen kaum. Der erste Streif würde an seiner oberen Grenze  $e/m = 7000$  nur einem Ion entsprechen können, dessen  $e/m$  9654 groß ist. Denn die überhaupt zur Verfügung stehende Spannung ist nur unwesentlich größer als der Kathodenfall, und eine größere Masse als die eines Ions ergäbe sofort einen bedeutend kleineren Wert  $e/m$ . Gesellt sich z. B. schon beim Verlassen der Glimmschicht ein Molekül zu dem Ion, so wäre

$$\frac{e}{m} = \frac{9654}{3} = 3218 \text{ zu erwarten. Dies würde schon der unteren}$$

Grenze von Streif I oder der oberen von Streif II entsprechen. Nun ist aber erstens niemals der Wert 9654 bei meinen Beobachtungen erreicht. Der höchste, einmal erreichte Wert beträgt 7800, öfter erreicht ist 7500. Meistens schwankt die obere Grenze um 7000. Zweitens ist in der Schwärzung des Streifs I zwischen 7000 und 3000 keine Diskontinuität vorhanden. Drittens nimmt der Wert  $e/m$  für die Stelle maximaler Schwärzung mit dem Potentiale ab. Nach meiner Meinung wird dies am ungezwungensten verstanden, wenn man annimmt, der erste Streif entspreche dem Ion, und zwar der ganze erste Streif zwischen  $e/m = 7000$  und 3000. Als Ursache der Verkleinerung des Wertes  $e/m$  nehme ich an, daß das bewegte Ion erhebliche Reibungswiderstände erfährt, welche mit der Geschwindigkeit, und also auch mit dem Potentiale zunehmen. Diese Reibung muß für jeden bewegten Körper vorhanden sein. Denn das Vakuum ist noch relativ klein. Die Gasdrucke betragen in reinem Wasserstoffe nach hier von Hrn. Mergenthaler ausgeführten exakten Messungen bei Dunkelraumtlängen zwischen 20 und 100 mm noch zwischen 0,2 und 0,03 mm Quecksilber.

Ferner entsteht Gelegenheit zur Verlangsamung der Kanalstrahlen zwischen Glimmschicht und Kathode durch die entgegengerichtete Bewegung der Kathodenstrahlen in der gleichen Bahn. Die mit wachsendem Potentiale wachsende Geschwindigkeitsdifferenz bewirkt die Zunahme der Verlangsamung. Dies scheint mir das Wesentliche des Reibungsphänomens zu sein, weil die Variation der Weglänge hinter der Kathode zwischen 5 und 13 cm für die Lage der Streifenmaxima belanglos zu sein scheint.

Unter der Wirkung dieser Reibung erlangt das Ion nicht die volle Geschwindigkeit. Die mit wachsender Geschwindigkeit vermehrte Reibung verlangsamt das Gros der fliegenden Teilchen. Dasselbe gilt für die Abnahme der Werte  $e/m$  des Streifs II mit dem Potential; die Existenz dieses Streifs mit ähnlichen Eigenschaften neben dem ersten kann kaum anders gedeutet werden, als nach Wiens Hypothese unter der Annahme einer anderen Masse. Verträglich mit den Tatsachen scheint die Annahme eines einzigen zum Ion hinzugesellten Moleküles. Tritt dies Molekül vor dem Durchlaufen des elektrischen Feldes hinzu, so sollte nach obigem  $e/m = 3218$  erwartet und wegen der Reibung ein etwas kleinerer Wert beobachtet werden. Daß die beobachteten oberen Grenzwerte bei kleinen Potentialen etwas größer sind, fällt nicht schwer ins Gewicht, weil hier auf die Mitte des hellen Zwischenraumes zwischen den beiden Streifen eingestellt ist. Die kleineren Werte  $e/m$  z. B. für das Maximum der Schwärzung, und ihre Abnahme bei höheren Potentialen sind erstens wie bei Streif I durch die Annahme der Reibung zu verstehen. Außerdem kommt zweitens dazu, daß das Molekül vom Ion aufgenommen sein kann, nachdem letzteres bereits einen Teil des elektrischen Feldes durchlaufen hat. Erhält es den Zuwachs z. B. erst nach dem Durchlaufen des Feldes, so bewegt es sich nunmehr nur mit  $\frac{1}{3}$  der vorherigen Geschwindigkeit weiter, falls die Bewegungsgröße und Richtung erhalten bleiben. Dem entspricht ein Wert  $\frac{e}{m} = \frac{9654}{9} = 1072$ , der aber wegen der Reibung nicht völlig zur Beobachtung gelangen wird. Unter diesen Umständen können die kleinsten beobachteten Werte  $e/m$  noch sehr wohl der Masse von  $1\frac{1}{2}$  Molekülen Wasserstoff entsprechen, und es erscheint nicht unbedingt notwendig, immer weitere Anhäufungen von Molekülen anzunehmen. Jedem neuen aufgenommenen Molekül müßte ein neuer besonderer Streif entsprechen, Aber es wäre wegen der Unschärfe von Streif II nicht zu erwarten, weitere solche getrennte Streifen zwischen II und der Ruhelinie zu beobachten. Daher können die Beobachtungen über weitere Anhäufungen von Molekülen nichts aussagen.

Nach dem Ausgeführten interessiert es, statt der Werte  $e/m$

der Tab. II die entsprechenden beobachteten Geschwindigkeiten zu vergleichen mit denjenigen, welche ohne Reibung zu erwarten wären.

Unter der Annahme, daß  $e/m$  für Streif I den Wert 9654 und für Streif II denjenigen 3218 besitzt, enthält Tab. III das Verhältnis der beobachteten zur berechneten Geschwindigkeit dort, wo Tab. II entsprechende Werte von  $e/m$  führt.

Tabelle III.

Beobachtete Geschwindigkeit / Berechnete Geschwindigkeit.

| V     | Streif II $e/m = 0,3218$ |      |       | Streif I $e/m = 9654$ |      |         |
|-------|--------------------------|------|-------|-----------------------|------|---------|
|       | Anfang                   | Max. | Ende  | Anfang                | Max. | Ende    |
| 420   | —                        | —    | —     | —                     | 0,72 | —       |
| 500   | 0,73                     | —    | 1,04  | 0,60                  | 0,73 | 0,84    |
| 800   | —                        | —    | 1,03  | 0,59                  | 0,73 | 0,86    |
| 990   | 0,54                     | 0,75 | 1,01  | 0,58                  | 0,71 | 0,86    |
| 1210  | 0,49                     | 0,75 | 0,94  | 0,54                  | 0,69 | 0,85    |
| 1500  | 0,46                     | 0,72 | 0,95  | 0,55                  | 0,68 | 0,86    |
| 1920  | 0,43                     | 0,70 | 0,90  | 0,52                  | —    | 0,78    |
| 2900  | 0,32                     | 0,63 | 0,97  |                       |      |         |
| 3100  | 0,36                     | 0,65 | 0,97  |                       |      |         |
| 5700  | 0,26                     | 0,57 | 0,85? |                       |      | (0,81)* |
| 11000 | 0,17                     | 0,44 | 0,93  |                       |      |         |
| 17400 | 0,17                     | 0,39 | 0,81  |                       |      |         |
| 20000 | 0,20                     | 0,42 | 0,86  |                       |      |         |
| 24600 | 0,21                     | 0,31 | 0,64  |                       |      |         |

\* Einmal beobachtet.

Streif I entspricht danach Geschwindigkeiten, welche um 15—50 Proz. herabgedrückt sind. Die Geschwindigkeit des Maximums ist noch 80—70 Proz. der theoretischen. Ähnlich verhält sich Streif II bei kleinen Potentialen, während bei höheren weitere Verminderungen der Geschwindigkeiten erfolgen.

Hr. Stark deutet den Dopplerstreif in folgender Weise: Nur Ionen kommen in Betracht. Die kleinere Geschwindigkeit rührt daher, daß das Ion nur einen Teil des elektrischen Feldes durchläuft. Es sollen alle Geschwindigkeiten von Null an vertreten sein bis zu der durch den Kathodenfall gegebenen. Die kleineren werden aber nicht beobachtet, weil eine bestimmte

Geschwindigkeit notwendig sei, um Leuchten hervorzubringen. Nach den Versuchen des Hrn. Wehnelt<sup>1)</sup> ist es aber wahrscheinlicher, daß das Gros der Kanalstrahlen im Beginne der Glimmschicht entspringt und daher den Kathodenfall durch-eilt. Dann aber müßte ohne Reibung eine bestimmte, scharf begrenzte Geschwindigkeit erwartet werden, also eine Dopplerlinie von der Schärfe der Ruhelinie. Die Reibung bewirkt nach meiner Auffassung die Verringerung und „Dispersion“ der Geschwindigkeit.

Es bleibt zu erörtern, warum man das Kanalstrahlenbündel erst nahe der Kathode als „erste Kathodenschicht“ leuchten sieht und nicht schon beim Verlassen der Glimmschicht. Hierzu ist zunächst zu sagen, daß man sogar im Anfange der Glimmschicht das Kanalstrahlbündel deutlich sehen kann. Bei reinem Wasserstoffe ist seine Farbe in der Glimmschicht bläulich. Im Dunkelraum bekommt es eine grünliche Färbung und wird intensiver, um allmählich in Rot überzugehen und dabei schnell an Helligkeit zuzunehmen. Die so ihre Farbe und Intensität stetig ändernden Strahlen bilden deutlich ein zusammenhängendes Bündel. Die bläuliche und grünliche Färbung im Dunkelraum entspricht deutlich den Linien  $H_\beta$  und  $H_\gamma$ . Es sei betont, daß keinerlei Verunreinigungen, wie Quecksilber, hierbei in Betracht kommen. Daß man im Dunkelraum  $H_\alpha$  nicht oder nur sehr schwach sieht, liegt an einer sehr geringen „physikalischen“ Intensität der Linie an dieser Stelle und nicht etwa am Phänomen von Purkinje. Denn wenn man den Strom verstärkt, wird das beschriebene Kanalstrahlbündel überall heller, ohne daß das vorher grünliche Leuchten im Dunkelraum eine rote Färbung erhielte. Der Tatbestand ist vielmehr der, daß die Kanalstrahlen in reinem Wasserstoff im Beginne ihres Bestehens vorzugsweise die kurzen Wellenlängen aussenden. Nachdem sie erhebliche Teile des elektrischen Feldes passiert haben, nimmt die Intensität zu, aber die der längeren Wellenlängen mehr als die der kurzen. Das erste schwache bläuliche Leuchten mag bei der Zertrümmerung des Moleküls durch das Elektron der Kathodenstrahlen erregt sein. Das spätere

1) A. Wehnelt, Wied. Ann. 67. p. 421. 1899.

hellere Leuchten mit rötlicher Farbe erfordert eine besondere, davon verschiedene Ursache.

Hier scheint nun die Hypothese des Hrn. Stark zuzutreffen, daß bei gewisser Geschwindigkeit das Leuchten eintritt. In der Tat kann diese Hypothese modifiziert in dem Sinne der Herren B. Strasser und M. Wien<sup>1)</sup> das Hellerwerden erklären. Bei jeder Änderung der elektrischen Feldstärke tritt eine Änderung in der Beschleunigung des fliegenden Ions ein. Denken wir letzteres zusammengesetzt aus vielen Elektronen, welche mit einer stärker positiv geladenen trägen Masse z. B. elastisch verbunden sind, so greifen die Kräfte des elektrischen Feldes die Ladungen an. Die Beschleunigungen betreffen sowohl die Massen der Elektronen, wie die elastisch mit ihnen verknüpfte übrige träge Masse. Jede Änderung der Beschleunigung löst dann Schwingungen aller trägen Massen aus. Die Schwingungen der Elektronen sind nach dem Zeemanphänomen die Lichtschwingungen. Ein mechanisches Analogon wären zwei durch eine Spiralfeder miteinander verbundene Massen, von denen nur die eine von Kräften angegriffen wird. Eine konstante Beschleunigung veranlaßt eine konstante Ablenkung jeder Masse aus ihrer Gleichgewichtslage. Jede Änderung der Beschleunigung erzeugt Schwingungen jeder Masse um ihre neue Gleichgewichtslage mit einer bestimmten dieser Masse und den elastischen Kräften entsprechenden Schwingungsdauer. Wird z. B. eine Beschleunigung sehr schnell zu Null (der Kanalstrahl tritt durch die Kathodenfläche), so schwingt jede der Massen mit einer ihrer letzten Gleichgewichtslage entsprechenden Amplitude um die Gleichgewichtslage des Ruhezustandes. Die normal zum Kanalstrahlbündel wahrgenommene Helligkeit nimmt beim Durchgang durch die Kathodenfläche meiner Versuche nochmals zu, obwohl nur ein Teil der Strahlen die Löcher passiert.

Nach diesem, hauptsächlich von Hrn. R. Gans herrührenden Bilde beginnt das Leuchten nicht mit einer bestimmten Geschwindigkeit, auch nicht bei einer bestimmten Beschleunigung, sondern erst bei Änderungen der letzten Größe, welche durch die Änderungen der elektrischen Feldstärke vor der

1) B. Strasser u. M. Wien, *Physik. Zeitschr.* 7. p. 746. 1906.



Kathode veranlaßt werden. Die Beobachtungen des Hrn. W. F. Graham<sup>1)</sup> und A. Wehnelt<sup>2)</sup> zeigen tatsächlich, daß ungefähr beim Beginne des Leuchtens der ersten Kathodenschicht die schnelle Änderung der Feldstärke einsetzt.

#### Erklärung der Tafel der Reproduktionen.

| Nr.                | $V$   | $l$ | Neben der Nummer der Aufnahme steht |
|--------------------|-------|-----|-------------------------------------|
| 63 $\beta \gamma$  | 525   | 30  | die Bezeichnung der Linie.          |
| 85 $\beta \gamma$  | 895   | 32  | $\beta$ bedeutet $H\beta$ .         |
| 72 $\beta \gamma$  | 1200  | 36  | $V$ ist der Kathodenfall.           |
| 79 $\beta \gamma$  | 1538  | 50  | $l$ ist die Dunkelraumlänge.        |
| 67 $\beta \gamma$  | 3100  | 58  |                                     |
| 101 $\beta \gamma$ | 3100  | 30  |                                     |
| 40 $\beta \gamma$  | 5300  | 63  |                                     |
| 66 $\beta \gamma$  | 20000 | 120 |                                     |

101 unterscheidet sich von 67 durch eine größere Dunkelraumlänge. Die Spuren von Streif I, welche auf 67 die Unschärfe am Ende von Streif II geben, sind dann verschwunden.

1) W. P. Graham, Wied. Ann. 64. p. 66. 1898.

2) A. Wehnelt, Ann. d. Phys. 10. p. 542. 1903.

(Eingegangen 27. März 1907.)

**4. Über den Dopplereffekt  
im Spektrum der Kanalstrahlen des Sauerstoffs;  
von F. Paschen.**

Mit der in der vorigen Mitteilung beschriebenen Anordnung habe ich auch den elektrolytisch hergestellten und sorgfältig gereinigten Sauerstoff untersucht. Die Sauerstoffröhre ist trotz der Hähne und Schliffe leicht völlig rein zu erhalten, wenn man sie unter Stromdurchgang öfter mit reinem Sauerstoff spült. Der für Wasserstoff wertvolle Kohlebehälter ist für Sauerstoff sogar schädlich, weil die Verunreinigungen des Sauerstoffs im allgemeinen weniger als Sauerstoff absorbiert werden. Die Reinheit und Trocknung des Gases war so weit getrieben, daß sogar bei den geringsten Drucken nur Sauerstofflinien und die von der Zerstäubung der Aluminiumkathode herührenden Aluminiumlinien auftreten, aber keine Wasserstofflinien. Je reiner der Sauerstoff und die Röhre ist, um so mehr tritt das Phänomen der Selbstevakuierung auf und erfordert beständige Bedienung des Versuches zum Konstanthalten des Druckes und der Spannung. Daher waren so ausgedehnte Versuche wie mit Wasserstoff für mich ausgeschlossen.

Bei reinem Gase von nicht zu kleinem Drucke enthalten die Kanalstrahlen, wie bereits von Hrn. Goldstein gefunden, sehr hell das Serienspektrum des Sauerstoffs, welches genauer von Runge und mir<sup>1)</sup> untersucht ist. Da von 4 der 6 Serien des Sauerstoffs Linien zu sehen oder zu photographieren waren, schien es mir interessant, dieses Spektrum auf den Dopplereffekt hin zu untersuchen. Die genau von mir untersuchten Linien des Serienspektrums sind folgende: Die Triplets der stärkeren Tripletserie bei 6157, 5330, 4968, 4773 Å.-E., die Triplets der schwächeren Tripletserie bei 5436, 5020, 4802,

1) C. Runge u. F. Paschen, Wied. Ann. **61.** p. 641. 1897.

4673 Å.-E., das Triplet der Triplethauptserie bei 3947 Å.-E. die Linie 4368 Å.-E. der Hauptserie der drei anderen Serien.

Die starke Linie 3954,8 des Runge-Paschenschen Verzeichnisses der Linien des Sauerstoffspektrums, welche aber keiner der gefundenen oder vermuteten Serien angehört, ist im Kanalstrahlenlichte sehr schwach und gehört daher wohl nicht zum Serienspektrum.

Es zeigte sich, daß keine Linie dieses Serienspektrums auch nur eine Spur von Dopplereffekt aufwies, selbst dann nicht, als an eine 30 cm lange Röhre ein Potential von 25000 Volt angelegt war, welches in Sauerstoff schon ein Röntgenstrahlenvakuum erfordert. Die Linien bleiben vielmehr vollkommen scharf. Die Serienlinien des Sauerstoffs haben daher mit Sicherheit unter denjenigen Umständen keinerlei Dopplereffekt, unter denen bei Quecksilber nach den Herren J. Stark, W. Hermann und S. Kinoshita<sup>1)</sup> der Effekt deutlich vorhanden ist.

Dagegen war bereits bei sehr niedriger Spannung (unter 2000 Volt) deutlich ein Dopplereffekt zu bemerken bei einer Reihe von Linien, welche ebenfalls in den Kanalstrahlen des Sauerstoffs auftreten, bei niedrigeren Potentialen lichtschwächer, bei hohen aber lichtstark, und welche allgemein dem „elementary line spectrum“ zugezählt werden. Dieses Spektrum wird gewöhnlich in einer Geissleröhre mit Flasche und Funkenstrecke erhalten: unter Bedingungen also, unter denen das Serienspektrum verschwindet. Die folgende Tab. I enthält in ihrer ersten und zweiten Kolumne die auf Rowlands standard wave-length's bezogenen bis auf 0,5 Å.-E. zuverlässigen<sup>2)</sup> Wellenlängen der Linien, welche in den Kanalstrahlen den Dopplereffekt zeigten, mit den auf Eastmanfilms gefundenen Intensitäten. Die anderen Kolumnen führen frühere Messungen, welche Watts Index of spektra A. p. 116 u. 117 entnommen sind, zum Beweise, daß es sich um das „elementary line-spectrum“ handelt.

1) J. Stark, W. Hermann u. S. Kinoshita, Ann. d. Phys. 21. p. 462. 1906.

2) Eine genauere Ermittlung der Wellenlängen habe ich als überflüssig für den vorliegenden Zweck unterlassen. Relativ zueinander sind die Wellenlängen genauer.

Tabelle I.

| Linien mit Dopplereffekt |                    | Oxygen, Elementary line spectrum |         |                    |        |      |
|--------------------------|--------------------|----------------------------------|---------|--------------------|--------|------|
| Int.                     | $\lambda$ in Å.-E. | Schuster                         | Huggins | Hartley und Adeney | Thalén | Int. |
| 2                        | 3973,7             |                                  |         |                    |        |      |
| 2                        | 4070,7             |                                  | 4069    | 4069,2             | 4069,5 | 6    |
| 2                        | 4072,5             |                                  |         | 4071,4             | 4071,5 | 6    |
| 2                        | 4076,2             |                                  |         | 4075,1             | 4075,5 | 6    |
| 1                        | 4119,8             |                                  | 4117    | 4119,0             |        | 5    |
| 1                        | 4186,5             |                                  | 4183    | 4185,1             | 4184,5 | 1    |
| 2                        | 4190,9             |                                  | 4190    | 4189,3             | 4189,5 | 5    |
| 1                        | 4318,0             | 4316,5                           | 4318    | 4316,2             | 4316,5 | 3    |
| 1                        | 4320,5             | 4319,2                           |         | 4318,7             | 4319,0 | 3    |
| 1                        | 4345,8             | 4345,0                           |         | 4343,9             |        | 1    |
| 2                        | 4347,8             | 4346,9                           |         |                    | 4346,0 | 5    |
| 4                        | 4349,7             | 4349,0                           | 4347    | 4348,2             | 4347,5 | 6    |
| 3                        | 4351,6             | 4353,5                           |         | 4350,5             | 4350,5 | 4    |
| 5                        | 4415,3             | 4414,5                           | 4414    | 4413,6             | 4414,1 | 8    |
| 4                        | 4417,4             | 4416,8                           | 4416    | 4415,5             | 4418,1 | 7    |
| 5                        | 4591,6             | 4589,9                           | 4588    | 4589,3             | 4590,6 | 5    |
| 4                        | 4596,8             | 4595,1                           | 4596    | 4595,0             | 4596,1 | 5    |
| 2                        | 4639,5             | 4637,4                           |         |                    | 4640,1 | 6    |
| 7                        | 4642,4             | 4640,4                           | 4640    | 4641,2             | 4642,1 | 7    |
| 9                        | 4649,6             | 4648,0                           | 4648    | 4647,2             | 4649,1 | 9    |
| 3                        | 4651,3             | 4649,3                           |         |                    |        | 3    |
| 3                        | 4662,1             | 4660,7                           | 4662    | 4660,2             | 4661,6 | 3    |

Die Dopplereffekte der meisten dieser Linien waren wie die Linien selbst nur lichtschwach, zeigten aber, soweit es sich beurteilen ließ, alle genau denselben Anblick und dieselbe Verschiebung. Die lichtstärksten Linien 4415,3, 4591,6, 4642,4, 4649,6, welche genauere Messungen zuließen, ergaben für Anfang, Maximum und Ende des Dopplerstreifes gleiche Werte  $\Delta\lambda/\lambda$ , wobei allerdings wegen des unschärferen und weniger verschobenen Streifens die Unsicherheit größer als beim Wasserstoff war. Messungen an diesen vier Linien bei verschiedenen Entladungspotentialen führten zu folgenden aus Potential und Geschwindigkeit berechneten Werten  $c/m$ .

Tabelle II.

Werte  $e/m$ .

| V     | Des Dopplerstreifes |         |      |
|-------|---------------------|---------|------|
|       | Beginn              | Maximum | Ende |
| 2600  | 100                 | 240     | 490  |
| 6000  | —                   | 200     | 470  |
| 17000 | 60                  | 180     | 260  |
| 25000 | 50                  | 100     | 180  |

Die Zahlenwerte sind weniger sicher, hängen aber ähnlich vom Potential ab, wie bei Wasserstoff, so daß hier also ähnliche Verhältnisse vorliegen müssen. Die Existenz zweier verschiedener Streifen wie bei Wasserstoff habe ich nicht mit Sicherheit nachweisen können. Bei 2600 Volt scheinen sie angedeutet, so daß  $e/m = 490$  der größten Verschiebung des meist abgelenkten Streifes entsprechen würde. Ein Sauerstoffatom geladen mit einem positiven Elementarquantum (oder beraubt eines Elektrons) würde ohne Störung  $e/m = 600$  ergeben. Beobachtet sind als höchste Werte einmal 546 und einmal 536, so daß die Existenz dieses einwertigen positiven Sauerstoffions in den Kanalstrahlen erwiesen scheint.

Hr. J. Stark und seine Schüler haben gefunden, daß beim Wasserstoff und einigen Metallen die Serienlinien in den Kanalstrahlen den Dopplereffekt zeigen. Ihr Schluß, daß dies allgemein gültig sei, ist im Falle des Sauerstoffs nicht richtig. Die Emission des Serienspektrums und der Dopplereffekt sind also zwei Erscheinungen, welche nicht miteinander verknüpft zu sein brauchen. Die Träger des Sauerstoff-Serienspektrums haben demnach jedenfalls keine positive Ladung. Wenn nun bei Wasserstoff und den Metallen das elektrochemische Ion erstens wegen seiner positiven Ladung als Kanalstrahlträger auftritt und zweitens das Serienspektrum emittiert, so könnte bei Sauerstoff das Zweite noch zutreffen. Man würde dann das zweiwertige, also mit zwei negativen Elementarquanten behaftete elektrochemische Sauerstoffion als Quelle des Serienspektrums ansehen können. Dieses Ion kann wegen seiner negativen Ladung nicht Kanalstrahlträger sein. Eine zweite mit den Tatsachen verträgliche Möglichkeit ist die, daß das

neutrale Sauerstoff- oder Ozonmolekül die Serien emittiert. Die Tatsache, daß das Serienspektrum sowohl in der ersten Kathodenschicht wie in den Kanalstrahlen bei höheren Gasdrucken intensiv auftritt, bei niederen Gasdrucken aber an Intensität gegen das elementary-line spectrum zurücktritt, scheint dafür zu sprechen, daß die Kanalstrahlträger auf irgend eine Weise in dem Gasinhalte das Leuchten der Serien veranlassen. Da uns die betreffenden Vorgänge unbekannt sind, kann diese Tatsache vorläufig für keine der beiden Möglichkeiten entscheiden. Die Analogie mit den Metallen würde dazu führen, das negative Sauerstoffion als Quelle der Serien anzusehen. Wir würden dann allgemeine Serien von den elektrochemischen Ionen erhalten. Dies würde gestützt durch die Gesetzmäßigkeiten, welche zwischen den Serien und Atom-eigenschaften allgemein und so auch für Sauerstoff, Schwefel und Selen gefunden sind. Dieses Ion kann nur dann Kanalstrahlen bilden und den Dopplereffekt zeigen, wenn es eine positive Ladung hat, wie bei den Metallen. Durch den Dopplereffekt der Flaschenfunken-Linien des Sauerstoffs ergibt sich beim Sauerstoff außerdem die Existenz eines wahrscheinlich einwertigen positiven Ions, welches aber nicht das Serienspektrum emittiert.

Nach den Beobachtungen des Hrn. W. Hermann<sup>1)</sup> zeigen gewisse Linien des Stickstoffs den Dopplereffekt. Hr. Hermann betont daher bereits mit Recht, daß ein positives (auch einwertiges) Stickstoffion existiere. Die von ihm angegebenen Linien gehören alle dem Flaschenfunken-Spektrum oder „elementary-line spectrum“ des Stickstoffs an, genau wie bei Sauerstoff. Es wäre nach dem vorigen nicht richtig, diese Linien einem unbekannten Serienspektrum des Stickstoffs zuschreiben zu wollen. Es ist vielmehr wahrscheinlicher, daß sich Stickstoff verhält wie Sauerstoff, so daß von seinem elektrochemischen negativen Ion oder seinem Molekül das nicht bekannte Serienspektrum zu erwarten wäre.

Wahrscheinlich erklärt sich so der vergebliche Versuch des Hrn. H. Rau<sup>2)</sup> und des Hrn. G. F. Hull<sup>3)</sup>, beim Helium

1) W. Hermann, Physik. Zeitschr. 7. p. 566. 1906.

2) H. Rau, Physik. Zeitschr. 7. p. 423. 1906.

3) G. F. Hull, Nat. 74. p. 603. 1906; Astrophys. Journ. 25. p. 1. 1907.

den Dopplereffekt nachzuweisen. Sämtliche bekannte Linien dieses Gases gehören einem Serienspektrum<sup>1)</sup> an. Haben die Serienlinien des Heliums den Dopplereffekt nicht, so verhält sich dies Gas wie Sauerstoff. Das Serien emittierende Teilchen dieses Gases müßte dann ein Ion mit negativer Ladung oder ein Molekül sein, während das Spektrum eines positiven Ions dieses Gases nicht bekannt ist.

Man könnte meinen, daß negativ geladene Sauerstoffionen in Richtung der Kathodenstrahlen bewegt werden müßten. Ein Versuch, dies nachzuweisen, bestand darin, daß die Kathodenstrahlseite des Entladungsrohres dem Spalte zugekehrt wurde. Allein auch dann zeigten die Linien des Serienspektrums keinen Dopplereffekt. Dies ist von vornherein unwahrscheinlich, wenn man annimmt, daß die Moleküle erst im Beginne der Glimmschicht durch die kinetische Energie der Kathodenstrahlen in Ionen zerspalten werden. Denn die negativen Ionen können vom Beginne der Glimmschicht an durch kein erhebliches elektrisches Feld mehr beschleunigt werden. Geschähe auch im Dunkelraum ein erheblicher Zerfall in Ionen, so hätte mein Versuch den Dopplereffekt der Serienlinien ergeben müssen, falls diese dem negativen Ion angehören.

1) C. Runge u. F. Paschen, *Astrophys. Journ.* 1896.

(Eingegangen 27. März 1907.)



**5. Über kurze akustische Wellen  
bei Funkenentladungen von Kondensatoren;  
von W. Altberg.**

Bei der Erzeugung akustischer Wellen gelang es R. Koenig<sup>1)</sup> bei Schwingungen von kleinen Stimmgabeln bis zu einer Wellenlänge von  $\lambda = 3,8 \text{ mm}$  vorzurücken, und Edelmann<sup>2)</sup> hat mit seiner Galtonpfeife Wellen von  $\lambda = 2,0 \text{ mm}$  erzeugt. Die erhaltenen kurzen Wellen scheinen nicht weit von der Grenze zu liegen, welche man mit diesen beiden Methoden praktisch erreichen kann; für noch kürzere Wellen schien es geboten zu sein, sich einer anderen Methode zu bedienen, nämlich derjenigen der Funkenentladungen: es hat bereits früher Rosický<sup>3)</sup> auf beruhten Flächen mit Hilfe von Flaschenfunken Interferenzfiguren erhalten, welche auf periodische Luftschwingungen im Gleitfunken schließen lassen. Lodge<sup>4)</sup> hat bei Funkenentladungen großer Leidener Batterien durch große Selbstinduktionskreise so langsame elektrische Schwingungen erhalten, daß die periodischen Erwärmungen der Funkenstrecke als Schallschwingungen von bestimmter Tonhöhe wahrgenommen werden konnten.

Die Periode  $\tau$  (in Sek.) der elektrischen Schwingung wird durch die Selbstinduktion  $L$  und die Kapazität  $C$  des Schwingungskreises bestimmt

$$\tau = 2\pi\sqrt{LC}.$$

Einer jeden ganzen elektrischen Schwingung entspricht eine zweimalige Aufhellung der Funkenstrecke; da jede Aufhellung des Funkens einer Dilatation und einer darauffolgenden Kompression der umgebenden Luft, d. h. einer vollen akustischen Schwingung entspricht, so wird die Wellenlänge  $\lambda$  (in mm) der

1) R. Koenig, Wied. Ann. 69. p. 626 u. 721. 1899.

2) A. Edelmann, Ann. d. Phys. 2. p. 469. 1900.

3) W. Rosický, Sitzungsber. d. Wien. Akad. 73. II. p. 629. 1876.

4) O. Lodge, Nature 39. p. 471. 1888—1889.

akustischen Schwingung, wenn  $v$  die Schallgeschwindigkeit in der Luft (in mm pro Sek.) gegeben ist,

$$\lambda = \pi v \cdot \sqrt{LC}.$$

Auf Veranlassung von Prof. Dr. P. Lebedew habe ich diese elektrische Methode auf die Erregung möglichst kurzer akustischer Wellen angewendet und die Wellenlängen mit Hilfe von Diffraktionsgittern gemessen.<sup>1)</sup>

### I. Die Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung ist aus Fig. 1 ersichtlich: der Kondensator  $C$  wird vom Induktorium  $J$  durch den Luftfunken  $H$  geladen und entladet sich durch den Selbstinduktionskreis  $L$  und die Funkenstrecke  $F$ .

Der elektrische Funke  $F$ , der die Quelle der Schall-schwingungen bildet, befindet sich im Brennpunkte des Hohlspiegels  $S_1$ : in seinem weiteren Verlaufe fällt das akustische Parallelstrahlenbündel auf ein Fraunhofersches Diffraktionsgitter  $G$ , der abgelenkte Strahl wird von dem Hohlspiegel  $S_2$  aufgefangen und auf die Meßvorrichtung  $D$  konzentriert.

Die Verteilung der Schallintensität im Diffraktionsspektrum wird durch die Druckkräfte der Schallwellen<sup>2)</sup> gemessen, da die Intensität der Funkenwellen,

wie es Wood<sup>3)</sup> bereits gefunden hat, groß genug ist, um meßbare Druckkräfte zu erzeugen; die Ablenkungen des Druckapparates wurden mit dem Fernrohre  $R$  beobachtet.

Der Spiegel  $S_2$  mit dem Druckapparat  $D$  waren fest aufgestellt; der Spiegel  $S_1$  mit der Funkenstrecke  $F$  und dem

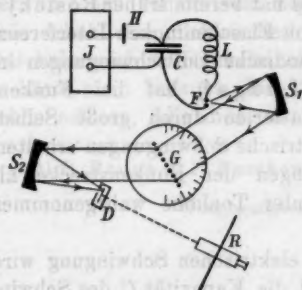


Fig. 1.

1) Vor mir hat über dasselbe Thema im hiesigen Institut gleichfalls auf Veranlassung von Prof. Dr. P. Lebedew Hr. N. Slatowratsky gearbeitet.

2) Vgl. W. Altberg, Ann. d. Phys. 11. p. 405. 1903.

3) R. W. Wood, Physik. Zeitschr. 6. p. 22. 1905.

Diffractionsgritter  $G$  waren auf dem beweglichen Arm des Spektrometers montiert.

Die Justierung des Spektrometers kann in einfacher Weise durch *optische* Einstellung der an den Vorderseiten versilberten Hohlspiegel  $S_1$  und  $S_2$  auf das *Licht* des Funkens  $F$  bewerkstelligt werden.

Die Beobachtungen wurden in folgender Weise ausgeführt: der Spiegel  $S_1$  mit dem Funken  $F$  wurde in verschiedene Lagen gebracht, der Strom des Induktoriums  $J$  während der Dauer einer Schwingung des Druckapparates  $D$  geschlossen und der entsprechende Ausschlag des Druckapparates gemessen — man erhält in dieser Weise die Verteilung der Schallintensität im Diffractionsspektrum und kann die Lage der auftretenden Maxima scharf bestimmen; da die Schallerregung des Funkens sich etwas unregelmäßig ändert, ist es vorteilhaft, die Beobachtungen in verschiedenen Reihenfolgen auszuführen.

## II. Die Apparate.

1. Der Druckapparat ist in Fig. 2 dargestellt: auf einem dünnen Quarzfaden hängt ein leichter Wagebalken, an welchem ein vertikaler Glimmerstreifen  $G$  ( $4 \times 12$  mm), ein Gegengewicht  $C$  und ein Ablesespiegel  $S$  befestigt sind. Um den Druckapparat vor Luftströmungen zu schützen, ist derselbe in einem flachen Kästchen aufgehängt; die Schallwellen fallen auf den Glimmerflügel  $G$  durch eine rechteckige Öffnung ( $6 \times 14$  mm) in der hinteren Metallwand, während der Spiegel  $S$  durch die vordere Glaswand beobachtet wird.<sup>1)</sup>

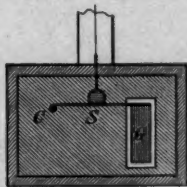


Fig. 2.

2. Die Kondensatoren waren nach Drude<sup>2)</sup> Petroleumkondensatoren. Der eine hatte eine konstante Kapazität  $C = 0,00128$  Mikrof., der andere hatte eine variable Kapazität

1) Die Anwendung eines Schutzringes, wie ich einen solchen bei meinen früheren Untersuchungen (l. c. p. 406) angewendet habe, erwies sich in diesem Falle überflüssig, da die Dimensionen des Glimmerflügels hinreichend groß waren im Vergleich mit den zu messenden Wellenlängen.

2) P. Drude, Ann. d. Phys. 15. p. 709. 1904.

und war in der Form gebaut, wie sie bei funkentelegraphischen Messungen verwendet wird<sup>1)</sup>; für die Einstellungsmarken, bei welchen er bei den Beobachtungen verwendet wurde, war seine Kapazität

|          |                   |
|----------|-------------------|
| $C_{12}$ | = 0,00167 Mikrof. |
| $C_{13}$ | = 0,00108   "     |
| $C_{10}$ | = 0,00093   "     |
| $C_8$    | = 0,00063   "     |
| $C_3$    | = 0,00041   "     |

Die Kapazitäten wurden durch Vergleich mit einem Normal-kondensator von 0,01 Mikrof. ermittelt.<sup>2)</sup>

3. Die Selbstinduktionsspulen wurden in folgender Weise hergestellt (Fig. 3): 8 Glasröhren  $G_1, G_2 \dots G_8$  von je ca. 75 cm

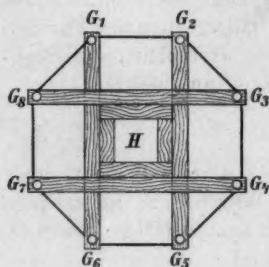


Fig. 3.

Länge bildeten ein achteckiges Prisma, welches in einen Kreis von 62 cm Durchmesser eingeschrieben war; die Glasröhren wurden an je vier Holzstäben, die von einem Holzgestell  $H$  getragen wurden, befestigt. Auf dieses Glasgerippe waren 300 Windungen umspinnenen Kupferdrahtes ( $d = 0,6$  mm) aufgewickelt. Ein zweites Gestell von gleichen Dimensionen trug

34 Drahtwindungen. Die Selbstinduktionskoeffizienten  $L$  und die Widerstände  $r$  der Spulen waren

|               |                            |                          |
|---------------|----------------------------|--------------------------|
| 300 Windungen | $L_1 = 30,4 \cdot 10^6$ cm | ( $r_1 = 19,6 \Omega$ ), |
| 200   "       | $L_2 = 17,5 \cdot 10^6$ "  | ( $r_2 = 13,0 \Omega$ ), |
| 100   "       | $L_3 = 8,8 \cdot 10^6$ "   | ( $r_3 = 6,5 \Omega$ ),  |
| 34   "        | $L_4 = 0,78 \cdot 10^6$ "  | ( $r_4 = 2,2 \Omega$ ).  |

Diese Werte der Selbstinduktionskoeffizienten wurden durch Vergleich mit einem Normalkondensator von 0,01 Mikrof. ermittelt.<sup>3)</sup>

4. Die Elektroden der Funkenstrecke wurden aus Messing gefertigt; gleichgut erwiesen sich Zinkelektroden; weniger brauchbar waren die Elektroden aus Fe, Al, Sn, Pt.

1) Vgl. J. Zenneck, Drahtlose Telegraphie p. 306. Stuttgart 1905.

2) Vgl. F. Kohlrausch, Prakt. Physik p. 571. § 11. Leipzig 1905.

3) Vgl. F. Kohlrausch, l. c. p. 507. § 5.

Die Länge der Funkenstrecke betrug 0,5 bis 1,0 mm; die Oberfläche der Elektroden mußte immer frisch geputzt werden, da bei oxydierten Oberflächen die Intensität der Schallerregung wesentlich abnimmt.

5. Die Hohlspiegel waren auf der Vorderfläche versilbert und hatten je einen Durchmesser von 8 cm und eine Brennweite von 15 cm.

6. Die *Diffractionsgritter* wurden aus Glas bez. Stahlstäben so hergestellt (Fig. 4), daß der Abstand zweier Stäbe ihrer Dicke gleich gemacht wurde; hierzu wurden die Enden der Stäbe durch kurze Stabstücke getrennt auf zwei Glasstreifen  $G_1$ ,  $G_2$  aufgekittet; die Fläche der Gitter war ca.  $9 \times 9$  cm. Es wurden fünf Gitter hergestellt mit folgenden Gitterperioden:

$$G_1 = 11,8 \text{ mm}$$

$$G_2 = 7,9 \text{ „}$$

$$G_3 = 6,2 \text{ „}$$

$$G_4 = 4,1 \text{ „}$$

$$G_5 = 2,0 \text{ „}$$

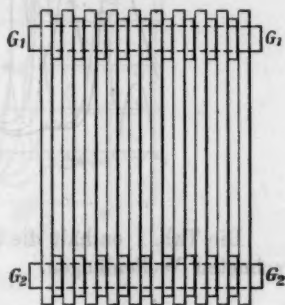


Fig. 4.

7. Das Induktorium hatte eine Funkenlänge von 20 cm und wurde mit einem Wehneltunterbrecher betrieben.

### III. Die Versuche.

#### A. Messungen der Wellenlängen.

Wird über den Spalt des Druckapparates das Diffractionspektrum der Funkenwelle verschoben, so lassen sich die Lagen der auftretenden Maxima scharf bestimmen und ihre Abhängigkeit von der Periode des Diffractionsgritters feststellen. Aus dem umfangreichen Beobachtungsmaterial, welches durchgehend übereinstimmende Resultate lieferte, sind hier nur die typischen Fälle angeführt.

In Fig. 5 ist die Energieverteilung im Spektrum gegeben, welche unter denselben elektrischen Verhältnissen

$$(C_0 = 0,00063 \text{ Mikrof. und } L_0 = 6,8 \cdot 10^6 \text{ cm})$$

mit verschiedenen Gittern  $G_1$ ,  $G_2$ ,  $G_3$  und  $G_4$  beobachtet wurde;

als Abszissen sind die Stellungen des beweglichen Spektrometerarmes gegeben, als Ordinaten die gemessenen Ablenkungen des Druckapparates in Skalenteilen. Die Intensität im zentralen Streifen ist so groß, daß sie nicht gemessen werden konnte.

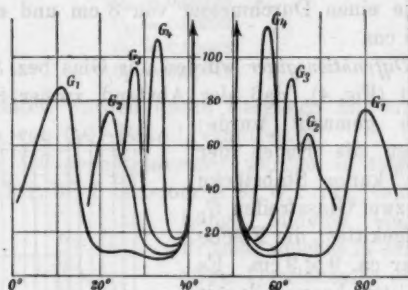


Fig. 5.

Die Tab. I enthält die Beobachtungsergebnisse und die berechneten Wellenlängen.

Tabelle I.

| Gitterkonstanten        | Lage des Maximums | $\lambda$ |
|-------------------------|-------------------|-----------|
| $G_1 = 11,8 \text{ mm}$ | $11,7^\circ$      | 2,39 mm   |
| $G_2 = 7,9 \text{ „}$   | 17,7              | 2,40 „    |
| $G_3 = 6,2 \text{ „}$   | 23,3              | 2,45 „    |
| $G_4 = 4,1 \text{ „}$   | 35,2              | 2,36 „    |

Innerhalb der Beobachtungsfehler ergaben die Messungen mit verschiedenen Gittern dieselbe Wellenlänge der Schall-schwingung.

#### B. Wirkung der Selbstinduktion.

Um die Wirkung der Größe der Selbstinduktion auf die Länge der Funkenwellen zu untersuchen, wurden bei demselben Gitter  $G_2$  und der konstanten Kapazität  $C_0 = 0,00063$  Mikrof. verschiedene Selbstinduktionsrollen  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$  und  $L_4$  eingeschaltet und die entsprechenden Diffraktionsspektren gemessen.

Fig. 6 gibt die beobachteten Energieverteilungen wieder; in der Tab. II sind die Lagen der Maxima und die beobachteten  $\lambda_{\text{beob.}}$  angeführt; außerdem sind noch die  $\lambda_{\text{ber.}}$  gegeben, welche nach der Formel berechnet wurden

$$\lambda_{\text{ber.}} = \pi v_i \sqrt{C \cdot L},$$

wobei hinreichend genau  $v_i = 340,000 \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1}$  gesetzt wurde.

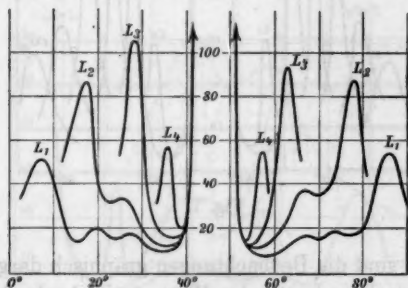


Fig. 6.

Tabelle II.

| Selbstinduktionen                  | Lage des Maximums | $\lambda_{\text{beob.}}$ | $\lambda_{\text{ber.}}$ |
|------------------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------------|
| $L_1 = 30,4 \cdot 10^8 \text{ cm}$ | $39,4^\circ$      | 5,0 mm                   | 4,7 mm                  |
| $L_2 = 17,5 \cdot 10^8 \text{ „}$  | 29,6              | 3,9 „                    | 3,6 „                   |
| $L_3 = 6,8 \cdot 10^8 \text{ „}$   | 17,5              | 2,4 „                    | 2,2 „                   |
| $L_4 = 0,78 \cdot 10^8 \text{ „}$  | 10,8              | 1,5 „                    | 0,8 „                   |

Die Übereinstimmung der beobachteten und der berechneten Werte der Wellenlängen (die letzte Zahl ausgeschlossen) ist als eine genügende zu bezeichnen, wenn wir berücksichtigen, daß die Voraussetzung  $v_i = \text{const}$  in der unmittelbaren Nähe des Funkens, wo die Schallgeschwindigkeit durch die Schwingungsamplitude stark beeinflußt werden kann, für gedämpfte Schwingungen nicht erfüllt wird.

#### C. Einfluß der Kapazität.

Um die Wirkung der Größe der Kapazität auf die Länge der Funkenwellen zu untersuchen, wurden mit demselben



Gitter  $G_2$  bei konstanter Selbstinduktion  $L_2 = 6,8 \cdot 10^6$  cm verschiedene Kapazitäten eingeschaltet und die Energieverteilung im Diffraktionsspektrum beobachtet.

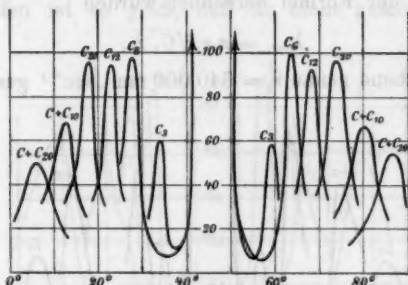


Fig. 7.

In Fig. 7 sind die Beobachtungen graphisch dargestellt. In der Tab. III sind die Lagen der Maxima, die beobachteten  $\lambda_{\text{beob.}}$  und die nach der obigen Formel berechneten  $\lambda_{\text{ber.}}$  angeführt.

Tabelle III.

| Kapazität                      | Lage des Maximums | $\lambda_{\text{beob.}}$ | $\lambda_{\text{ber.}}$ |
|--------------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------------|
| $C + C_{30} = 0,00295$ Mikrof. | $39,4^\circ$      | 5,0 mm                   | 4,7 mm                  |
| $C + C_{10} = 0,00221$ „       | 34,0              | 4,4 „                    | 4,1 „                   |
| $C_{30} = 0,00167$ „           | 28,8              | 3,8 „                    | 3,6 „                   |
| $C_{12} = 0,00108$ „           | 23,2              | 3,1 „                    | 2,9 „                   |
| $C_2 = 0,00063$ „              | 17,8              | 2,4 „                    | 2,2 „                   |
| $C_3 = 0,00041$ „              | 13,5              | 1,8 „                    | 1,8 „                   |

Die Übereinstimmung der beobachteten und der berechneten Werte der Wellenlängen ist auch in diesem Falle eine genügende.

#### D. Die Abhängigkeit der Schallenergie von der Wellenlänge und die kürzesten Wellen.

Wird bei demselben Gitter  $G_2$ , bei derselben Funkenlänge und bei der konstanten Selbstinduktion  $L_2 = 6,8 \cdot 10^6$  cm die

Kapazität des Kondensators verändert und der Ausschlag des Druckapparates im ersten Maximum des Diffraktionsspektrums gemessen, so wächst dieser Ausschlag von den kürzesten Wellen an, erreicht ein Maximum für  $\lambda_1 = 2,8$  mm, um hierauf etwas zu fallen, und dann sich zu einem zweiten Maximum bei  $\lambda_2 = 3,6$  mm zu erhöhen, auf welches ein stetiges Abfallen folgt. Die Fig. 8 stellt das Verhalten der Intensitäten graphisch dar.

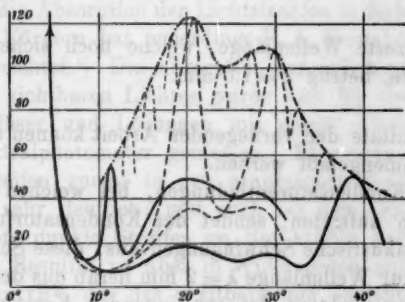


Fig. 8.

Das Abfallen der Intensität zu größeren Wellenlängen läßt sich leicht dadurch erklären, daß die Dimensionen des Druckapparates und des Spaltes zu klein sind für die größeren Wellen. Die maximalen Empfindlichkeiten für  $\lambda_1 = 2,8$  mm und für  $\lambda_2 = 3,6$  mm, sowie die sekundären Spektra, welche bei diesen Wellenlängen auch die anderen Spektra begleiten (vgl. Fig. 8), sind wohl in den spezifischen Eigenschaften des Funkens zu suchen.

Die Abnahme der Intensität zu kleineren Wellen ist in der Abnahme der akustischen Wirksamkeit des Funkens zu suchen. Versuche, zu möglichst kurzen Wellen überzugehen, welche mit dem Gitter  $G_6$  und einem sehr empfindlichen Druckapparat ausgeführt wurden, ergaben eine sehr rasche Abnahme der Ausschläge mit abnehmender Wellenlänge; die Erhebungen der Maxima (in Skalenteilen), welche unter möglichst günstigen Verhältnissen für verschiedene Wellenlängen erhalten wurden, sind in Tab. IV zusammengestellt.

Tabelle IV.

| $\lambda$ | Erhöhung des Maximums |
|-----------|-----------------------|
| 1,43 mm   | 95 Skt.               |
| 1,27 „    | 45 „                  |
| 1,1 „     | 14 „                  |
| 1,0 „     | 3 „                   |

Die kürzeste Wellenlänge, welche noch sicher gemessen werden konnte, betrug  $\lambda = 1,0$  mm.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit können in folgender Weise zusammengefaßt werden.

1. Bei Kondensatorentladungen, bei welchen elektrische Schwingungen auftreten, sendet der Kondensatorfunke scharf ausgeprägte akustische Schwingungen aus; diese Schwingungen können bis zur Wellenlänge  $\lambda = 2$  mm herab aus der Kapazität und der Selbstinduktion des schwingenden Kreises berechnet werden.

2. Durch Kondensatorfunken können akustische Schwingungen von der Wellenlänge  $\lambda = 1$  mm erzeugt werden, welche um eine Oktave höher liegen als die bisher bekannten kürzesten akustischen Schwingungen.

Zum Schlusse erlaube ich mir Hrn. Prof. Dr. P. Lebedew für die Anregung und die Leitung dieser Untersuchung, Hrn. Prof. Dr. N. Kasterin für wertvolle Ratschläge und Hrn. Prof. Dr. A. Sokolow für das geliehene Spektrometer meinen Dank auszusprechen.

Moskau, Physik. Institut der Universität.

(Eingegangen 28. März 1907.)

**6. Über das Absorptionsspektrum  
des Chlorophylls;  
von D. van Gulik.**

Über die Absorption der Lichtstrahlen in farbigen flüssigen und festen Körpern hat neuerdings R. A. Houstoun in diesen Annalen berichtet.<sup>1)</sup> Die Absorption der verschiedenen Wellenlängen des sichtbaren Lichtes wurde hier für eine ganze Zahl farbiger Gläser und Lösungen mit einem König-Martensschen Spektralphotometer gemessen. Es zeigen sich die Absorptionsstreifen zumal in den graphischen Kurven (vgl. l. c. Taf. VIII) sehr deutlich; und auch bei dem Chlorophyll tritt der bekannte dunkle Streifen im Rot kräftig hervor.

Dieses Resultat ist aber in Widerspruch mit einer Arbeit von B. Donath<sup>2)</sup>, der das sichtbare und unsichtbare Absorptionsspektrum des Chlorophylls mit dem Bolometer durchforscht hat. Denn, obgleich der dunkle Streifen im Rot bei seinen Versuchen sehr intensiv sichtbar war, trat derselbe bolometrisch nicht aus seiner Umgebung hervor; vielmehr zeigte sich von diesem Streifen an, den grünen Strahlen zu, ein Gebiet dauernd starker Absorption (vgl. l. c. Taf. VI).

Daß die Strahlungsintensität vom einen Forscher optisch, vom anderen aber thermisch gemessen wurde, vermag diesen Widerspruch nicht aufzuheben. Zwar ist die optische Lichtstärke, wie sie von einem Auge empfunden wird, nicht ohne weiteres durch die Intensität der Strahlung bestimmt, aber bei ihren *relativen* Messungen sollten doch beide das Absorptionsmaximum an derselben Stelle des Spektrums gefunden haben.

Weiter ist zu bemerken, daß in den Absorptionskurven der beiden als Ordinate nicht dieselbe Größe gewählt ist. Bei Houstoun ist sie der Absorptionsindex  $\alpha x$ , bei Donath aber die Absorption in Prozenten. Wenn nun  $\lambda$  die Wellenlänge,  $J$  bez.  $J'$  die Intensität des Lichtes ist nach seinem Durchgang

1) R. A. Houstoun, Ann. d. Phys. 21. p. 535. 1906.

2) B. Donath, Wied. Ann. 58. p. 609. 1896.

durch die Lösung, bez. durch das Lösungsmittel allein, so ist die erste Größe  $\pi x$  mit

$$- \lambda \log \frac{J'}{J}$$

proportional; die zweite Größe aber mit

$$1 - \frac{J'}{J}.$$

Wäre  $\lambda$  konstant, so würden die Maxima beider Kurven sich vollkommen entsprechen; nunmehr muß dieser Faktor die Stelle des Maximums der  $\pi x$ -Kurve verschieben, und zwar nach der Seite der großen Wellen hin. Es leuchtet aber ein, daß die geringe Änderung von  $\lambda$  ein so ausgeprägtes und scharfes Maximum nur sehr wenig beeinflußt haben kann, so daß die Verschiebung wohl unbedeutend sein muß.

Die Sachlage ist also diese. Das Absorptionsspektrum des Chlorophylls zeigt dem Auge im Rot ein absolutes optisches Minimum der Lichtintensität; Houstoun fand an dieser Stelle ein relatives optisches Maximum der Absorption; Donath hat hier aber weder ein relatives thermisches Maximum der Absorption, noch ein absolutes thermisches Minimum der Strahlungsintensität feststellen können. Da diese Ergebnisse zum Teil miteinander in Widerspruch sind, es aber dennoch möglich wäre, daß ein absolutes thermisches Strahlungsminimum im Streifen nicht vorhanden ist, so schien es mir nicht unwichtig, den bezüglichen Teil des thermischen Absorptionsspektrums nochmals genau zu untersuchen.

Meine Versuchsanordnung war die folgende. Die Strahlungsquelle war der Leuchtkörper, welcher aus einer alten Nernstlampe herausgenommen und zwischen zwei Messingklemmen befestigt war. Die Lampe, von normal 110 Volt, wurde stärker beansprucht, bis der Eisendrahtregulator fast über seine ganze Länge hell glühte; die Stromstärke war alsdann 0,8 Amp., und sehr konstant. Eine Linse von 20 cm Brennweite warf ein Bild des Leuchtkörpers auf einen Spalt ( $\delta p$  in Fig. 1) von meistens 0,8 und 0,9 mm Breite. Das Bild war auf  $\frac{2}{3}$  verkleinert, und also nur 1 cm lang, um einer Störung wegen der prismatischen Krümmung der Spektrallinien vorzubeugen. Das Licht durchdringt, bevor es den Spalt erreicht hat, eine der drei Glasküvetten ( $Cuv$ ) von je 1 cm Weite

(Innenmaße), die bez. reinen Alkohol, schwächere und stärkere alkoholische Chlorophylllösung enthalten, und auf einem Schlitten befestigt sind. Weiter ist *Sch* ein Doppelschirm aus Pappe,  $L_1$  und  $L_2$  sind die beiden Achromate eines großen Petzvalschen Porträtobjektives von 6 cm Durchmesser und bez. 38,1 und 35,9 cm Brennweite; *Pr* ist ein Schwefelkohlenstoffprisma von  $7\frac{1}{2} \times 8 \text{ cm}^2$  Seitenflächen.

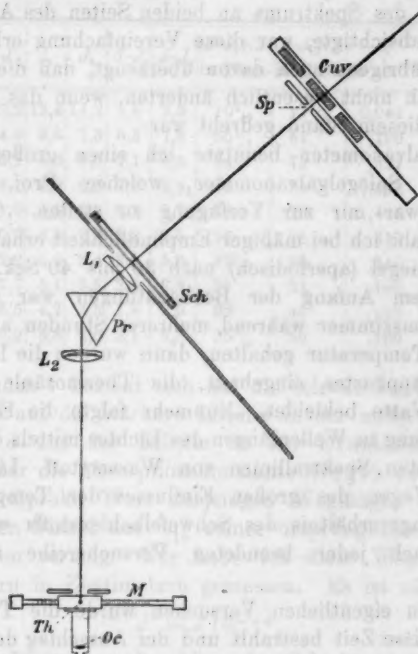


Fig. 1.

Die lineare Thermosäule nach Rubens (*Th*) gleitet über eine in Millimeter geteilte Metallschiene (*M*). Sie ist an der Vorderseite durch eine dünne polierte Kupferscheibe geschlossen, welche mit einer spaltförmigen Öffnung (weit 3 mm) versehen ist, wodurch die von  $L_2$  konvergierten Strahlen eintreten und sich auf die Thermoelemente (*Th*) vereinigen können. Für die Eichung der Skale ist noch ein Okular *Oc* angebracht, das auf

die Elemente eingestellt ist; diese erscheinen also im Gesichtsfelde wie ein senkrechter Kreuzfaden.

Das Prisma ist fest aufgestellt, und zwar so, daß die Strahlen des Absorptionsstreifens ihr Minimum der Ablenkung erfahren und dabei senkrecht zur Schiene *M* laufen. Für die benachbarten Strahlen ist die Ablenkung also nicht vollkommen minimal; weil ich aber die Untersuchung von nur einem sehr kleinen Teil des Spektrums an beiden Seiten des Absorptionsstreifens beabsichtigte, war diese Vereinfachung erlaubt. Ich habe mich übrigens noch davon überzeugt, daß die Versuchsergebnisse sich nicht wesentlich änderten, wenn das Prisma ein wenig aus diesem Stand gedreht war.

Als Galvanometer benutzte ich einen großen Wiedemannschen Spiegelgalvanometer, welchen Prof. Haga so freundlich war mir zur Verfügung zu stellen. Die besten Resultate habe ich bei mäßiger Empfindlichkeit erhalten, wobei sich der Spiegel (aperiodisch) nach 30 bis 40 Sek. einstellte.

Vor dem Anfang der Beobachtungen war immer das Laboratoriumszimmer während mehrerer Stunden auf ziemlich konstanter Temperatur gehalten, dann wurden die Instrumente in einen Pappkasten eingebaut, die Thermosäule außerdem noch mit Watte bekleidet. Nunmehr folgte die Eichung der Schienenteilung in Wellenlängen des Lichtes mittels der *D*-Linie und der roten Spektrallinien von Wasserstoff, Lithium und Kalium. Wegen des großen Einflusses der Temperatur auf das Brechungsverhältnis des Schwefelkohlenstoffs wurde diese Eichung nach jeder beendeten Versuchsreihe unmittelbar wiederholt.

Bei den eigentlichen Versuchen wurde die Thermosäule je eine gewisse Zeit bestrahlt und der Ausschlag des Galvanometers bestimmt, nachher wurde der Doppelschirm (*Sch*) wieder geschlossen und der Nullpunkt abermals beobachtet; indessen war eine andere Küvette vorgeschoben usw. Der Nullpunkt wurde also vor wie nach jeder Bestrahlung aufs neue bestimmt. Nachdem alle Küvetten an der Reihe gewesen waren, wurde die Thermosäule einen Millimeter verschoben, in der Nähe des Absorptionsstreifens aber wurde mit halben Millimetern oder noch kleineren Sprüngen weitergerückt.

Was nun die Versuchsergebnisse betrifft, diese sind kurz



gefaßt so auszusprechen, daß ich bei den sehr verschiedenen Konzentrationen der Chlorophylllösung, und bei größeren und kleineren Schichtdicken, immer in der Nähe des Absorptionsstreifens im Rot ein deutliches Minimum der absoluten Strahlungsintensität wahrgenommen habe. Zum Beispiel gebe ich in der untenstehenden Tabelle die Resultate meiner letzten Versuchreihe, welche graphisch in der Fig. 2 dargestellt sind.

| Teilstrich      | $\lambda$<br>in $\mu$ | $J$  | $J_1$ | $J_2$ | $J-J_1$ | $J-J_2$ | $(J-J_1):J$<br>in Proz. | $(J-J_2):J$<br>in Proz. | $a_1$<br>in $\text{cm}^{-1}$ | $a_2$<br>in $\text{cm}^{-1}$ | $\frac{a_2}{a_1}$ |
|-----------------|-----------------------|------|-------|-------|---------|---------|-------------------------|-------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------|
| $12\frac{1}{2}$ | 705                   | 17,2 | 15,4  | 14,2  | 1,8     | 3,0     | $10\frac{1}{2}$         | $17\frac{1}{2}$         | 0,048                        | 0,083                        | 1,73              |
| $13\frac{1}{2}$ | 688                   | 14,9 | 9,6   | 7,3   | 5,3     | 7,6     | $35\frac{1}{2}$         | 51                      | ,190                         | ,310                         | 1,63              |
| 14              | 680                   | 13,1 | 6,0   | 3,5   | 7,1     | 9,6     | 54                      | 73                      | ,387                         | ,569                         | 1,68              |
| $14\frac{1}{2}$ | 673                   | 12,1 | 4,8   | 2,3   | 7,3     | 9,8     | 60                      | 81                      | ,398                         | ,721                         | 1,82              |
| 15              | 666                   | 11,0 | 4,3   | 2,3   | 6,7     | 8,7     | 61                      | 79                      | ,409                         | ,678                         | 1,66              |
| $15\frac{1}{2}$ | 659                   | 10,0 | 4,8   | 2,5   | 5,2     | 7,5     | 52                      | 75                      | ,319                         | ,602                         | 1,88              |
| 16              | 652                   | 9,2  | 5,3   | 3,4   | 3,9     | 5,8     | $42\frac{1}{2}$         | 63                      | ,240                         | ,432                         | 1,76              |
| 17              | 638                   | 7,7  | 5,1   | 3,8   | 2,6     | 3,9     | 34                      | 51                      | ,180                         | ,310                         | 1,72              |
| 18              | 625                   | 6,5  | 4,7   | 3,5   | 1,8     | 3,0     | 28                      | 46                      | ,143                         | ,268                         | 1,87              |
| 19              | 613                   | 5,9  | 3,8   | 2,6   | 2,1     | 3,3     | $35\frac{1}{2}$         | 56                      | ,190                         | ,356                         | 1,87              |

Der Index 1 bezieht sich auf die schwächere Lösung und der Index 2 auf die stärkere Lösung in der anderen Kuvette. Die Größe  $a$  aus der Tabelle ist der Extinktionskoeffizient (Bunsen) oder die Absorptionskonstante (Hagen und Rubens), d. h. der reziproke Wert derjenigen Weglänge, welche den eindringenden Strahl auf  $\frac{1}{10}$  seiner ursprünglichen Intensität zu schwächen vermag. Nur habe ich diese Weglänge nicht in  $\mu$ , sondern in Zentimetern gemessen. Es ist nämlich

$$J' = J 10^{-ad},$$

worin  $d$  die Dicke der absorbierenden Schicht ist. Bei meinen Versuchen war aber meistens  $d = 1$  cm, und folglich

$$a = -\log \frac{J'}{J} \text{ cm}^{-1}.$$

Das Verhältnis  $a_2/a_1$  ist, wie aus der Definition von  $a$  hervorgeht, das Verhältnis der Konzentrationen beider Lösungen, und also für eine Versuchsreihe konstant.

In der Fig. 2 treten sowohl die absoluten Strahlungsminima beider Lösungen, als ihre relativen Absorptionsmaxima

deutlich hervor; die Stelle des Absorptionsstreifens, dessen Mitte etwa bei  $665 \text{ m}\mu$  in der Nähe der roten Lithiumlinie liegt, ist am unteren Rande der Figur angegeben.

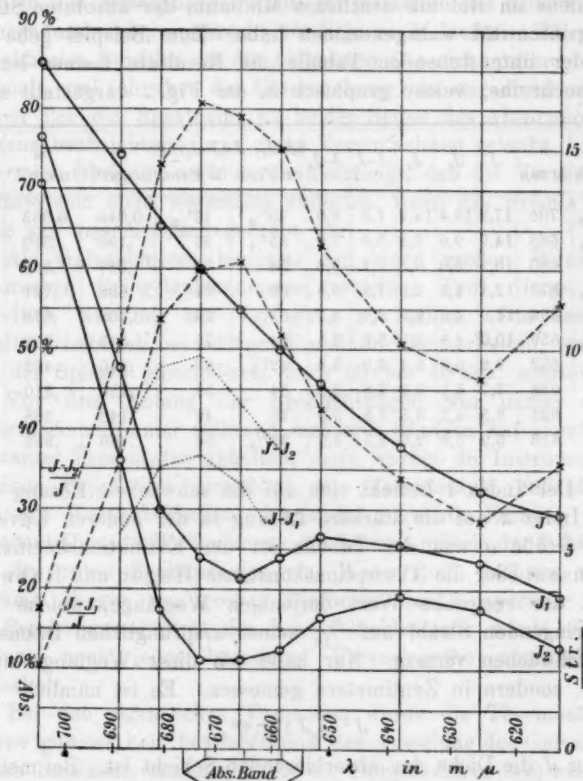


Fig. 2.

Nun ist aber am Ende auch klar, weshalb Donath dieses Strahlungsminimum nicht gefunden hat. Nach jeder Beobachtung ist nämlich das Bolometer so weit verschoben worden, daß sich das Minimum der Ablenkung um  $5'$  änderte; es sprang also von  $\lambda = 688$  über die kritische Stelle herüber, unmittelbar auf  $\lambda = 675 \text{ m}\mu$ . Was hier im sichtbaren Teil des

Spektrums geschehen, kann aber ebenfalls im Ultrarot passiert sein, so daß leider auch das Resultat: das Chlorophyll absorbiere die ultraroten Strahlen nicht oder sehr wenig, nicht einwandfrei ist.

Bei der Wichtigkeit der Frage auch für die Pflanzenbiologie scheint es erwünscht, die Durchmusterung des Absorptionsspektrums im Ultrarot mit kleineren Sprüngen zu wiederholen, z. B. nach der Registriermethode von Moll<sup>1)</sup>, bei dem die Änderung des Ablenkungsminimums nur je 49" beträgt. Zwar besitzen wir über diesen Gegenstand einige ältere Arbeiten, diese erstrecken sich aber nicht sehr weit in das Ultrarot hinein, während doch das Sonnenspektrum bei  $\lambda = 2$ , und sogar bei  $2,5 \mu$  noch eine nicht unbedeutende Menge Strahlungsenergie enthält. Zumal wäre es interessant, den Versuch auch mit lebenden Blättern zu machen, weil hier die sichtbaren Streifen im Vergleiche zur Chlorophylllösung merklich nach Ultrarot verschoben sind. Nach dem Verfahren von Valentin<sup>2)</sup> und Reinke<sup>3)</sup> wäre dies vielleicht bis zum Anfang der kräftigen Wasserabsorption ( $\lambda = 1,2 \mu$ ) möglich. Mir stehen leider die für diese Untersuchung benötigten Hilfsmittel jetzt noch nicht zur Verfügung.

Für die Pflanzenbiologie hat wohl die absolute Absorption  $J - J'$  die größte Bedeutung, weil sie die durch die Absorption verschluckte Energie für jede Wellenlänge angibt. Sie hat in der Tabelle ihren Maximalwert bei  $\lambda = 675 m\mu$ ; um die Fig. 2 nicht unklar zu machen, sind hier nur die Scheitel dieser Kurven (punktiert) angegeben. Diese Absorption über das ganze Spektrum integriert, gibt die totale absorbierte Energiemenge; sie wird dargestellt durch den Inhalt der Figur zwischen der Basis und der  $(J - J')$ -Kurve, wenn die totale einfallende Strahlungsenergie dem Inhalt der Figur zwischen Basis und  $J$ -Kurve entspricht.

Hier ist aber zu bemerken, daß die  $(J - J')$ -Kurve, im Gegensatz zur  $J - J'/J$ -Kurve, unmittelbar von der Form der  $J$ -Kurve abhängig ist, und also ganz anders aussehen würde,

1) W. J. H. Moll, Onderzoek van ultrarode spektra. Proefschrift. Utrecht 1907.

2) J. Valentin, Gebrauch des Spektroskopes. 1863. p. 70.

3) Vgl. J. Reinke, Ber. Bot. Ges. 2. p. 265. 1894.

wenn statt der Nernstlampe Sonnenlicht angewendet worden wäre. Auch wird sie eine bedeutende Änderung erfahren, wenn man vom prismatischen zum „normalen“ Spektrum übergeht. Die  $(J - J')$ -Kurve des normalen Langleyschen Sonnenspektrums würde aber für das kleine Spektralgebiet der Fig. 2 eine ähnliche Form wie die  $(J - J'/J)$ -Kurve zeigen. Ein Blick auf die Langleysche Energiekurve zeigt nämlich, daß die Größe  $J$ , welche hier eben durch ein Maximum geht, von 680 bis 700  $m\mu$  wohl als relativ konstant zu betrachten ist.

Es stellt also auch die  $(J - J'/J)$ -Kurve der Fig. 2, weil die Ordinate *dieser* Kurve von der Lichtquelle und von der Art des Spektrums unabhängig sind, diese absolute Absorption des normalen Spektrums ziemlich gut dar; sie erreicht offenbar bei  $\lambda = 670 m\mu$  ihren maximalen Wert.

Wageningen, Holland, Hoogere Land-, Tuin-en Boschbouwschool.

(Eingegangen 19. April 1907.)

## 7. Über sekundäre Kathodenstrahlen; von J. Laub.

[Auszug aus der Würzburger Inaugural-Dissertation.<sup>1)</sup>]

### 1. Einleitung.

Eingehende Messungen über die Vorgänge, die mit dem Auftreffen von Kathodenstrahlen auf ein Metall verknüpft sind, haben zuerst Hr. Starke<sup>2)</sup>, dann Hr. Seitz<sup>3)</sup> und insbesondere die Herren Austin und Starke<sup>4)</sup> mitgeteilt. Nach den Untersuchungen von Austin und Starke findet folgendes statt: Fallen Kathodenstrahlen senkrecht auf ein zur Erde abgeleitetes Metallblech, so zeigt das Galvanometer, durch welches hindurch das Metall zur Erde geleitet ist, einen von der in den Strahlen transportierten Elektronenmenge herrührenden negativen Strom an. Der Strom gibt aber nicht die gesamte Menge an, weil von dieser ein großer Teil, und zwar bei Platin etwa 70 Proz., durch diffuse Reflexion verloren geht. Dreht man den Reflektor um eine in seiner Ebene liegende Achse, so nimmt der Strom immer mehr ab und geht schließlich mit wachsendem Inzidenzwinkel über Null zu positiven Werten über. Dieser positive Strom wächst immer mehr, je schiefer die Strahlen auffallen, und kann Werte erreichen, welche größer sind als der negative Strom bei normaler Inzidenz.

Die beiden Forscher konnten nachweisen, daß dieses eigentümliche Phänomen sich nur durch Emission sekundärer Kathodenstrahlen, welche durch das Auftreffen der primären hervorgerufen werden, erklären läßt. Es müssen also so viel sekundäre, negative Teilchen vom Körper ausgesandt werden,

1) In extenso in Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie 1907 gedruckt.

2) H. Starke, Wied. Ann. 66. p. 49. 1898; Ann. d. Phys. 3. p. 75. 1900.

3) W. Seitz, Ann. d. Phys. 6. p. 1. 1901.

4) L. Austin u. H. Starke, Ann. d. Phys. 9. p. 271. 1902.

daß dadurch nicht nur die Ladung der absorbierten primären Strahlen kompensiert wird, sondern sogar eine positive Ladung zurückbleibt.

Diese sekundäre Strahlung, die um so größer ist, je schiefer die Inzidenz der auftreffenden Kathodenstrahlen, soll ferner nach Austin und Starke bei senkrechter Inzidenz verschwinden; es findet also in dem Falle eine reine diffuse Reflexion statt. Die Emission ist desto größer, je vollkommener die Politur, je größer die Dichte des Reflektormetall ist; Platin ist das wirksamste Metall, während Aluminium gar keinen positiven Effekt zeigt. Die Emission nimmt mit der Geschwindigkeit der primären Kathodenstrahlen stark ab, ist aber unabhängig vom Gasdruck. Austin und Starke schließen ferner aus ihren Versuchen, daß die Geschwindigkeit der sekundären Elektronen von derselben Größenordnung, wie diejenige der primären sei.

Zu ganz anderen Ergebnissen, die den oben besprochenen widersprechen, kommt Lenard<sup>1)</sup> in seinen Untersuchungen über sekundäre Kathodenstrahlen. Die Primärstrahlen waren lichtelektrisch erzeugt, und ihre Geschwindigkeit entsprach Spannungen zwischen 10 und 4000 Volt. Die Sekundärstrahlung ist bei den kleinsten untersuchten Spannungen, das ist unter 100 Volt, verschwindend klein, nimmt dann zu und erreicht ihr Maximum ungefähr bei 500 Volt. Die Intensität der sekundären Emission ist nach den Messungen von Hrn. Lenard unabhängig vom Einfallswinkel der primären Strahlen, sowie von der Güte der Politur. Auch bei rauen, senkrecht bestrahlten Oberflächen findet Lenard eine kräftige Emission, deren Intensität unter Umständen erheblich größer ist als die der Primärstrahlen. Am wirksamsten zeigte sich Aluminium. Die Geschwindigkeit der sekundären Strahlen wurde immer sehr klein gefunden. Eine Reflexion der Primärstrahlen „mit unverminderter oder auch ganz bedeutend verminderter Geschwindigkeit“ wurde nicht bemerkt.

In letzter Zeit hat das gleiche Phänomen Hr. Becker<sup>2)</sup> untersucht, der die Lenardschen Resultate teilweise bestätigt.

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 15. p. 485. 1904.

2) August Becker, Ann. d. Phys. 17. p. 881. 1905.

Hr. Becker findet, daß beim Auftreffen der Kathodenstrahlen auf ein Metall an der Oberfläche eine ziemlich starke Zurückwerfung der Strahlung stattfindet. Außerdem werden sekundäre, langsame Strahlen ausgelöst, deren Menge aber geringer ist, als die der sie erzeugenden primären Strahlen. Ferner schließt auch Becker aus seinen Versuchen, daß die Größe der Sekundärstrahlung in keinem merklichen Zusammenhang mit der Richtung der Primärstrahlen steht; was die Abhängigkeit von der Natur der Substanz betrifft, erweist sich Aluminium am wenigsten wirksam.

Die folgende, auf Anregung des Hrn. Prof. Wien unternommene Arbeit soll einen Beitrag zur Klärung der oben skizzierten Verhältnisse liefern.

## 2. Methode der Untersuchung.

Fallen Kathodenstrahlen auf einen Körper und ist  $\varphi$  die Potentialdifferenz zwischen der Kathode und dem Körper,  $i$  die in der Sekunde dem Körper durch die Kathodenstrahlen zugeführte Elektrizitätsmenge, alles in absolutem, elektromagnetischem Maße, so wird bekanntlich der Körper in der Sekunde von einer Energiemenge  $i\varphi$  Erg getroffen. Der Körper sei durch ein Galvanometer zur Erde abgeleitet und werde in der Sekunde von  $N_p$  Elektronen getroffen. Es werde zuerst die Annahme gemacht, daß die Elektronen ihre ganze Ladung und ihre ganze Energie an den getroffenen Körper abgeben. Ist dann  $v_p$  die Geschwindigkeit der Elektronen in Zentimetern pro Sekunde,  $m$  ihre Masse in Gramm, so wird dem Körper pro Sekunde die Wärmemenge:

$$(1) \quad Q = \frac{1}{2} N_p m v_p^2 \text{ (Erg)}$$

zugeführt. Die Intensität des durch das Galvanometer fließenden Kathodenstromes ist:

$$(2) \quad i = N_p e,$$

wo  $e$  die Ladung des Elektrons bedeutet. Ist andererseits  $\varphi$  die Potentialdifferenz zwischen der Kathode und dem Körper, so ist:

$$(3) \quad e\varphi = \frac{1}{2} m v_p^2;$$

daher

$$Q = N_p e\varphi = i\varphi,$$

oder

$$(4) \quad \frac{i\varphi}{Q} = 1.$$



Werden aber beim Auftreffen von  $N_p$  Elektronen mit der Geschwindigkeit  $v_p$ , die wir primär nennen wollen,  $N_r$  Elektronen, deren Geschwindigkeit  $v_r$  sein möge, zurückgeworfen, werden ferner außerdem beim Auftreffen der primären Kathodenstrahlen vom Körper  $N_s$  neue „sekundäre“ Elektronen mit der Anfangsgeschwindigkeit  $v_s$  ausgelöst, wobei die Größen  $v_p$ ,  $v_r$ ,  $v_s$  voneinander verschieden sind, dann werden die obigen Gleichungen, wenn die Energie der sekundären Strahlen nicht aus dem Körper selbst stammt, offenbar folgende Gestalt annehmen:

$$(1a) \quad Q = \frac{1}{2} m \{N_p v_p^2 - N_r v_r^2 - N_s v_s^2\},$$

$$(2a) \quad i = e \{N_p - (N_r + N_s)\},$$

$$(3a) \quad e \varphi = \frac{1}{2} m v_p^2,$$

$$(4a) \quad \frac{i \varphi}{Q} = \frac{v_p^2 \{N_p - (N_r + N_s)\}}{N_p v_p^2 - N_r v_r^2 - N_s v_s^2}.$$

Die Gleichung (4a) kann  $\geq 1$  sein, sie wird nur dann gleich 1 werden, wenn

$$1. \quad v_r = v_p,$$

und gleichzeitig

$$2. \quad v_s = v_p \text{ ist.}$$

Es sollen in der vorliegenden Arbeit diese Beziehungen bei verschiedenen Metallen, verschiedenen Spannungen und verschiedenen Inzidenzwinkeln der primären Kathodenstrahlen untersucht und daraus Schlüsse über die Vorgänge bei der sekundären Kathodenstrahlung gezogen werden.

### 3. Die Versuchsanordnung.

Bei der Ausführung der Versuche wurde folgender, auf der nächsten Seite abgebildeter Apparat gebraucht: Fig. 1.

In die 15 cm lange, 2 cm weite Röhre  $R$  ist die schwach konkave, aus Aluminium angefertigte Kathode  $K$  eingeschmolzen. Als Anode dient das leichtverschiebbare Doppeldiaphragma  $D$ , ein 5 cm langer und in die Röhre  $R$  genau passender Messingzylinder, dessen vordere, der Kathode zugewandte Fläche auch aus Aluminium angefertigt ist. Das Doppeldiaphragma  $D$ , dessen kreisrunde Öffnungen einen Durchmesser von 3 mm haben, ist zur Erde abgeleitet, wodurch der Entladungsraum von dem Reflektorraum ganz abgesperrt ist. Die aus dem Dia-

phragma austretenden Kathodenstrahlen sind nahezu parallel, denn der Durchmesser des Flecks, der von ihnen an dem im folgenden beschriebenen Reflektor erzeugt wird, ist nur wenig größer als die Öffnungen des Diaphragmas.

An das Rohr *R* schließt sich das 8 cm weite, kugelförmige Gefäß *U* an. In das Glasrohr *a* des leicht drehbaren Schliffes *s* ist das Thermometer *T* eingekittet, welches zugleich als Reflektor und zur Messung der von den auftreffenden Kathodenstrahlen erzeugten Wärmemenge dient. Das Thermometergefäß hat einen Durchmesser von 1,5 cm und ist möglichst flach gemacht;

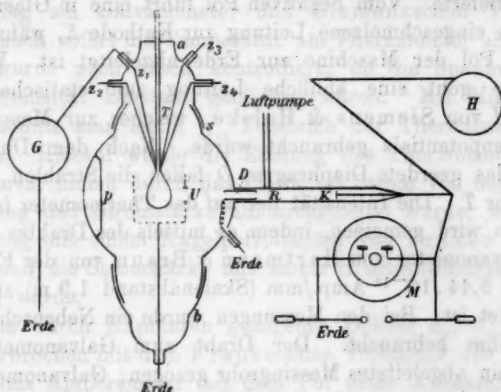


Fig. 1.

die Thermometerkapillare besitzt einen Durchmesser von  $\frac{1}{10}$  mm und ist 40 cm lang. Eine Seite des Thermometergefäßes wurde sorgfältigst platinirt, wobei darauf geachtet wurde, daß die Platinschicht verhältnismäßig dick aufgelegt wird, so daß sicherlich keine Strahlen hindurchdringen konnten. An den Rand der platinirten Seite sind vier Platindrähte, je zwei zusammen, angelötet. Das Anlöten der Drähte gestaltete sich ziemlich schwierig. Das Thermometer wurde mit Toluol im Vakuum gefüllt. Es mußte wiederholt evakuiert werden; die letzten Luftblasen wurden durch vorsichtiges Erhitzen unter gleichzeitiger Evakuierung vertrieben.

Um den Reflektor vor irgendwelchen Störungen zu schützen, ist er von einem aus engmaschigem Drahtnetz angefertigten

Zylinder *C* umgeben. Der Zylinder ist in den drehbaren Schliff *b* eingekittet und zur Erde abgeleitet. Der Abstand zwischen dem Reflektor und den Wänden des erdabgeleiteten Schutzzylinders beträgt 3 cm; eine Störung infolge der doppelten Reflexion kommt daher nicht in Betracht.<sup>1)</sup> An die Hinterwand des Gefäßes *U* ist der Fluoreszenzschirm *P* angebracht.

Die ganze Versuchsanordnung ist aus der Fig. 1 ersichtlich. Zur Erzeugung des Stromes diente die Influenzmaschine *M* mit zwei beweglichen Platten, welche von einem Motor mit konstanter Tourenzahl getrieben wurde und sehr konstanten Strom lieferte. Vom negativen Pol führt eine in Glasrohr mit Paraffin eingeschmolzene Leitung zur Kathode *K*, während der andere Pol der Maschine zur Erde abgeleitet ist. Von der Kathode geht eine ähnliche Leitung zum statischen Voltmeter *H* von Siemens & Halske, welches zur Messung des Kathodenpotentials gebraucht wurde. Nach dem Durchgang durch das geerdete Diaphragma *D* fallen die Strahlen auf den Reflektor *T*. Die Intensität der auf das Thermometer fallenden Strahlen wird gemessen, indem es mittels des Drahtes *Z* durch ein Galvanometer von Hartmann & Braun von der Empfindlichkeit  $5,44 \cdot 10^{-10}$  Amp./mm (Skalenabstand 1,9 m) zur Erde abgeleitet ist. Bei den Messungen wurde ein Nebenschluß von 1000 Ohm gebraucht. Der Draht zum Galvanometer war durch ein abgeleitetes Messingrohr gezogen; Galvanometer und Rheostatenkasten standen bei den ersten Versuchen in Drahtnetzbehältern. Letztere Vorsicht erwies sich als nicht notwendig.

Die verschiedenen Inzidenzwinkel konnten an der Kreisteilung, die an *a* angebracht war, abgelesen werden.

#### 4. Ausführung der Versuche.

Nachdem das Thermometer platinirt war, wurde es mit Wiener Kalk, dann auf Leder poliert. Vor dem Gebrauch wurde es mit Alkohol und Lederlappen peinlichst gesäubert. Jedoch erwies sich die Politur ohne Einfluß auf die Resultate. Das Thermometer wurde so eingestellt, daß möglichst das ganze Kathodenbündel auf den Platinspiegel nicht nur bei senk-

1) H. Starke, Ann. d. Phys. 3. p. 86. 1900.

rechter Inzidenz, sondern auch bei schieferem Einfallswinkel falle. Drehte man den Schliff  $a$  (bis  $88^\circ$ ), so sah man, wie der vom Strahlenbündel am Platinspiegel erzeugte Fleck sich mitbewegte, immer auf der Reflektorfläche bleibend. Außerdem war am Schirm  $P$  gar keine Fluoreszenz zu bemerken, was auch als Kontrolle dafür diente, daß das ganze Bündel auf den Reflektor fiel.

Der erste Versuch wurde immer bei senkrechter Inzidenz der Primärstrahlen ausgeführt. Das Thermometer wurde  $1\frac{1}{2}$  Min. der Bestrahlung ausgesetzt. Es wurde zuerst der Ausschlag am Galvanometer und Siemensschen Voltmeter und danach sofort die Temperatur am Thermometer abgelesen; dann wurde noch rasch kontrolliert, ob die Spannung und Stromintensität konstant geblieben waren. Mit Hilfe einer Lupe konnte man leicht  $\frac{1}{10}$  Teilstrich der Thermometerskala ablesen. Hierauf wurde die Eichung des Thermometers vorgenommen, indem durch das Platin ein Strom von bestimmter Spannung und Stromstärke hindurchgeleitet wurde, wobei die Spannung mit einem Kugelpolvoltmeter von Franke in Hannover und die Stromstärke mit einem Hitzdrahtinstrument gemessen wurde.

Die durch Kapillaren gezogenen Drähte  $Z_2$ ,  $Z_4$  standen ununterbrochen mit dem Frankeschen Voltmeter, der Draht  $Z_3$  durch das Ampèremeter mit dem Pol eines Akkumulators in Verbindung; man brauchte nur den Draht  $Z_1$  vom Galvanometer abzunehmen und mit dem zweiten Pol des Akkumulators zu verbinden, um die Eichung auszuführen. Ist nun die Intensität des durch das Thermometer geleiteten Stromes gleich  $I$  Amp., ist ferner die Spannungsdifferenz zwischen den Drähten  $Z_2$  und  $Z_4$  gleich  $\Phi$  Volt, so beträgt die dem Thermometer zugeführte Wärme  $I\Phi = Q$  Watt. Wird der Faden in der Kapillare um  $n$  Skt. verlängert, dann kommen auf einen Teil  $Q/n$  Watt. Eine Intensität von 0,3 Watt genügte, um eine Temperaturerhöhung von 150 Skt. zu erhalten. Die Erhöhung um einen Skalenteil war daher äquivalent mit  $2,0 \cdot 10^{-3}$  Watt.

Hierauf wurden wieder Kathodenstromintensität und Wärmemenge bei derselben Spannung, aber bei verschiedenen Einfallswinkeln gemessen.

Durch stetiges Evakuieren wurde die Spannung allmählich

erhöht; bei jeder Spannung wurden dieselben Messungen ausgeführt. Die Eichung des Thermometers wurde bei verschiedenen Spannungen von Zeit zu Zeit wiederholt.

Das statische Voltmeter von Siemens & Halske wurde mit dem absoluten Schutzringeletrometer geeicht.

### 5. Messungen.

Die Versuche wurden bei Platin, Gold, Silber, Kupfer, Nickel, Aluminium und Wismut im Gebiete von 3000 bis 15000 Volt ausgeführt. Die verschiedenen Reflektoren wurden erhalten, indem das platinirte Thermometer galvanisch mit dem entsprechenden Metall bedeckt wurde. Um die Erscheinungen bei Aluminium zu untersuchen, wurde auf das Thermometergefäß ein Aluminiumblatt aufgepreßt. Es wurden immer zwei Messungsreihen gemacht und dann noch einzelne Werte bei verschiedenen Spannungen kontrolliert. Die Werte stimmten sehr gut miteinander.

Die Versuche wurden ferner bei allen Metallen, bei verschiedenen Spannungen, auch bei verschiedenen Einfallswinkeln der Kathodenstrahlen ausgeführt. Der größte Inzidenzwinkel betrug  $88^\circ$ , wobei noch das ganze Strahlenbündel von der Reflektorfläche aufgefangen wurde.

### 6. Resultate.

1. Es zeigte sich<sup>1)</sup>, daß der Strom am Reflektor bei allen untersuchten Metallen mit der Zunahme des Inzidenzwinkels der auftreffenden Kathodenstrahlen stark abnimmt, daß er ferner bei allen Metallen mit Ausnahme von Aluminium bei einem gewissen Winkel Null wird und dann positive Werte annimmt, die sogar größer als die entsprechenden Werte bei senkrechter Inzidenz sein können.<sup>2)</sup> Es findet also in der Tat neben der gewöhnlichen Reflexion noch eine sekundäre Emission von Elektronen am Reflektor statt, die um so größer wird, je schiefer der Inzidenzwinkel der primären Strahlen ist. Die

1) Die Tabellen sind in der Dissertation enthalten.

2) In den folgenden Kurven (Fig. 2) ist die Abhängigkeit des Reflektorstromes vom Inzidenzwinkel für einige Metalle und Spannungen wiedergegeben.

sekundäre Kathodenstrahlenmenge ist daher eine Funktion des Einfallswinkels der primären Kathodenstrahlen.

2. Ferner ist bei allen untersuchten Metallen die Menge der sekundär emittierten Elektronen in beträchtlichem Maße von der Spannungsdifferenz zwischen der Kathode und dem Reflektor abhängig. Während z. B. bei „3520 Volt“ Primärstrahlen, wenn Platin als Reflektor benutzt wird, die Differenz zwischen dem Kathodenstrom bei senkrechter Inzidenz und derjenigen bei  $88^\circ$   $67,8 \cdot 10^{-7}$  Amp. ausmacht, beträgt die entsprechende Differenz bei „13950 Volt“ Strahlen nur  $28,1 \cdot 10^{-7}$  Amp. Mit der Zunahme der Geschwindigkeit der Primärstrahlen nimmt die Emission von sekundären Kathodenstrahlen ab.

3. Was die Abhängigkeit der sekundären Strahlung von der Natur des Reflektormaterials betrifft, kann man die untersuchten Metalle in drei Gruppen einteilen; zur ersten gehören: Platin, Gold, Silber, Wismut; zur zweiten: Nickel, Kupfer; zur dritten: Aluminium. Die erste Gruppe zeigt den größten positiven Effekt, während bei Aluminium der Reflektorstrom nie positiv oder Null wird. Obzwar der positive Strom bei Platin und Gold eher und stärker eintritt als bei Silber und Wismut, muß man doch die vier Metalle zur selben Gruppe in bezug auf ihr Verhalten bei der sekundären Emission rechnen; bei Platin und Gold ist nämlich der negative Strom bei senkrechter Inzidenz wegen der größeren Reflexion schwächer als bei Silber und Wismut. Bildet man aber die entsprechenden Differenzen zwischen den Reflektorströmen bei senkrechten

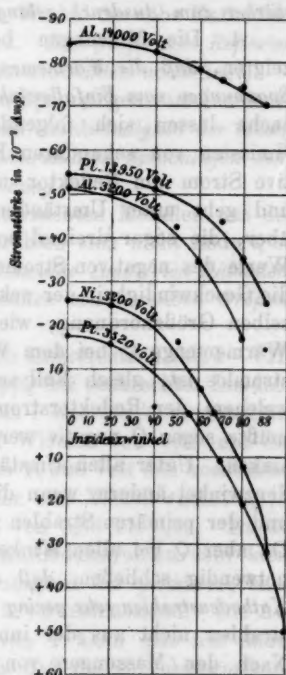


Fig. 2.

Inzidenzwinkeln und denjenigen bei  $88^\circ$ , so ergibt sich, daß die bei Platin, Gold, Silber und Wismut keinen wesentlichen Unterschied zeigen. Aus dem Verhalten der untersuchten Metalle kann man schließen, daß je größer die Dichte des Reflektormetalles ist, die Wirkung der sekundären Emission desto stärker zum Ausdruck gelangt.

4. Die Messungen bei verschiedenen Inzidenzwinkeln zeigten, daß die Wärmemenge bei allen Metallen und bei allen Spannungen vom Einfallswinkel unabhängig ist. Aus dieser Tatsache lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Infolge der Emission von sekundären Kathodenstrahlen nimmt der negative Strom am Reflektor mit wachsendem Einfallswinkel ab und geht unter Umständen über Null zu positiven Größen über, die sogar dreimal so groß sind als die entsprechenden Werte des negativen Stromes bei senkrechter Inzidenz. Wäre die Geschwindigkeit der sekundären Kathodenstrahlen von derselben Größenordnung, wie die der primären, so müßte die Wärmemenge  $Q$  bei dem Winkel, bei welchem der Reflektor stromlos ist, gleich Null sein, dagegen bei dem Winkel, bei welchem der Reflektorstrom große positive Werte annimmt, müßte sogar  $Q$  negativ werden, d. h. das Thermometer müßte sinken. Unter allen Umständen müßte sich  $Q$  mit dem Inzidenzwinkel ändern, wenn die Geschwindigkeit der sekundären und der primären Strahlen von derselben Größenordnung wäre. Da aber  $Q$  bei allen Winkeln unverändert bleibt, so muß man notwendig schließen, daß die Geschwindigkeit der sekundären Kathodenstrahlen sehr gering ist, wenn die Energie der Sekundärstrahlen nicht aus der inneren Energie der Metalle stammt. Nach den Messungen von Füchtbauer<sup>1)</sup> ist aber die Geschwindigkeit der Sekundärstrahlen in der Tat sehr klein.

5. Aus den Versuchen von Hrn. Gehrcke<sup>2)</sup>, die innerhalb des Intervalles von ca. 3000 bis 15000 Volt ausgeführt wurden, folgt, daß unter den zurückgeworfenen Kathodenstrahlen sich auch solche finden, bei denen die Geschwindigkeit während der Reflexion unverändert bleibt, ferner daß der Geschwindigkeitsverlust, den eine gewisse Anzahl von Elektronen erleidet,

1) Ch. Füchtbauer, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 1906. p. 394.

2) E. Gehrcke, Ann. d. Phys. 8. p. 81. 1902.



nur etwa bis zur Hälfte des anfänglichen Wertes geht. Würde die Reflexion mit der Änderung des Inzidenzwinkels abnehmen oder zunehmen, dann müßte sich auch die Wärme  $Q$  mit der Variation der Inzidenz dementsprechend vergrößern bez. verringern. Da aber  $Q$  bei den verschiedenen Einfallswinkeln konstant bleibt, folgt, daß bei jedem Winkel dasselbe Kathodenstrahlenbündel zurückgeworfen wird. *Die Größe der Reflexion ist von dem Einfallswinkel der Kathodenstrahlen unabhängig.*

6. Da  $Q$  bei allen untersuchten Spannungen vom Inzidenzwinkel unabhängig ist, folgt, daß die Geschwindigkeit der sekundären Kathodenstrahlen bei allen untersuchten Spannungen sehr gering und von derselben Größenordnung ist.

7. Da  $Q$  ferner bei allen untersuchten Metallen mit der Inzidenz der primären Kathodenstrahlen sich nicht ändert, so folgt, daß die Geschwindigkeit der sekundär emittierten Kathodenstrahlen bei den verschiedenen Metallen von derselben Größenordnung ist.

8. Aus den in der Dissertation enthaltenen Tab. I—VIII ersieht man, daß das Verhältnis  $i\varphi/Q$  bei senkrechter Inzidenz bei allen Metallen immer kleiner als 1 ist.  $i\varphi/Q$  nimmt nämlich bei Platin, Gold, Silber und Wismut von 0,85 mit der Spannung zu, um in der Nähe von 10500 Volt den konstanten Wert 0,97 anzunehmen; bei Kupfer und Nickel wächst  $i\varphi/Q$  von 0,86 bis 0,98, bei Aluminium von 0,88 bis 0,99. Da die Geschwindigkeit der sekundären Kathodenstrahlen sehr klein ist im Vergleich mit der Geschwindigkeit der primären, kann man  $v_s$  in der Formel (4a) des § 2 vernachlässigen. Die Abweichung des Ausdruckes  $i\varphi/Q$  von 1 kann also nur daher herrühren, daß 1.  $v_s < v_p$  ist, d. h. daß die zurückgeworfenen Elektronen dem Reflektor zwar Wärme, aber keine Elektrizität zurücklassen, und in diesem Falle muß notwendig  $Q > i\varphi$  sein; 2. daß auch bei senkrechter Inzidenz eine sekundäre Emission stattfindet und dadurch der Strom  $i$  zu schwach wird. Die Tabellen bestätigen also vor allem die schon von Hrn. Gehrcke<sup>1)</sup> erhaltenen Resultate, daß die Kathodenstrahlen bei der Reflexion einen Geschwindigkeitsverlust erleiden.

Man kann aus ihnen aber auch mit großer Wahrchein-

1) E. Gehrcke, l. c.

lichkeit den Schluß ziehen, daß die Verkleinerung des Ausdruckes  $i\varphi/Q$  auch auf Kosten der sekundären Emission zu rechnen ist. Das Verhältnis  $i\varphi/Q$  nimmt bei allen Metallen mit der Spannung stark zu. Da die Reflexion nach den Messungen Hrn. Starkes ein von der Spannung unabhängiger Vorgang ist, so müßte  $i\varphi/Q$  bei allen Spannungen konstant bleiben, wenn die Abweichung von 1 nur von der Änderung der Geschwindigkeit der Strahlen bei der Reflexion herrühren sollte. Es könnte in dem Falle eher eine Abnahme des Ausdruckes  $i\varphi/Q$  eintreten. Man kann daher folgern, daß die Abweichung des Quotienten  $i\varphi/Q$  von 1 auch daher kommt, daß auch bei senkrechter Inzidenz eine sekundäre Emission statthat, deren Menge mit wachsender Spannung genau so wie bei schiefer Inzidenz abnimmt. Diese Folgerung wird insbesondere durch die Tatsache bekräftigt, daß  $i\varphi/Q$  bei Aluminium, welches die kleinste sekundäre Strahlung zeigt, schon bei der niedrigsten, zur Messung kommenden Spannung den Wert 0,88 hat, der dann rasch zunimmt und schließlich den Wert 0,99 erreicht, während bei Platin der höchste Wert 0,97 beträgt.

#### 7. Ein Kontrollversuch.

Der Ausdruck  $i\varphi/Q$  ist bei senkrechter Inzidenz immer kleiner als 1, weil erstens ein Teil der Kathodenstrahlen bei der Reflexion einen Geschwindigkeitsverlust erleidet und zweitens weil wahrscheinlich auch bei senkrechter Inzidenz eine sekundäre Emission statthat, die den negativen Strom  $i$  verkleinert. Wird aber der gesamte Strom, sowohl derjenige, welcher am Reflektor bleibt, wie der reflektierte aufgefangen, wird ferner die gesamte Wärme, also auch die von den reflektierten Strahlen weggeführte, aufgefangen, dann muß offenbar  $i\varphi/Q$  notwendig gleich 1 werden. Um das experimentell zu prüfen, wurde folgende Versuchsanordnung getroffen: Fig. 3.

Die in der Pfeilrichtung ankommenden Kathodenstrahlen passieren das Diaphragma des äußeren, als elektrischer Schutz für die inneren Teile dienenden, erdabgeleiteten Metallzylinders  $a$ , und fallen, nachdem sie durch die weitere Öffnung des inneren Aluminiumzylinders  $b$  hindurchgegangen sind, auf das im Paragraph 3 beschriebene Thermometer, welches auch hier als Reflektor dient. Der äußere Zylinder ist 6 cm lang und

hat einen Durchmesser von 4 cm, der innere Zylinder dagegen 4 cm lang mit einem Durchmesser von 2,5 cm. Die Eintrittsöffnung für die Kathodenstrahlen im äußeren Zylinder hat einen Durchmesser von 3 mm, die im inneren Zylinder einen von 5 mm. Die beiden Zylinder sind in die im § 3 beschriebene Röhre gebracht. Das Thermometer war gerade so wie bei den früheren Versuchen durch ein Galvanometer von Hartmann & Braun zur Erde abgeleitet. Alles was vom Reflektor reflektiert und emittiert wird, gelangt an die Wände des inneren Zylinders *b*; die durch das Diaphragma des inneren Zylinders verloren gehende Strahlenmenge ist sehr gering.<sup>1)</sup> Der Zylinder *b* ist metallisch mit dem Thermometer verbunden, indem er durch einen Draht an die Platinschicht des Thermometergefäßes angelötet ist. Der Reflektor fängt dann wahrscheinlich fast die ganze Elektrizität und Wärme auf und  $i\varphi/Q$  wird in der Tat gleich 1.<sup>2)</sup>

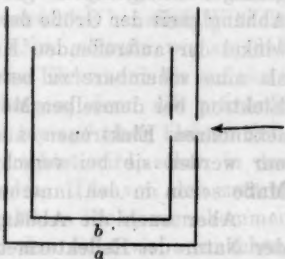


Fig. 3.

#### 8. Versuch einer theoretischen Deutung.

Die Messungen zeigen, daß die sekundäre Emission bei allen untersuchten Metallen vom Inzidenzwinkel der primären Kathodenstrahlen abhängt, und zwar nimmt die Menge mit wachsendem Winkel ab. Diese Tatsache läßt sich folgendermaßen deuten. Als Ausgangszentren für die sekundären Strahlen betrachten wir diejenigen Stellen, an denen die primären Elektronen absorbiert werden. Wenn wir annehmen, daß die einfallenden Elektronen zum großen Teil auch innerhalb des Metalles die ursprüngliche Richtung beibehalten, so werden bei normaler Inzidenz die Primärstrahlen in tiefe Schichten eindringen, bei streifender Inzidenz müssen sie schon gleich in den äußersten Schichten absorbiert werden. Die bei senkrechter Inzidenz ausgelösten Strahlen entstehen dann auch in

1) l. c.

2) Vgl. Dissertation.

tieften Schichten des Metalles. Berücksichtigt man noch die geringe Geschwindigkeit der sekundären Strahlen, so ist es sehr wahrscheinlich, daß die bei senkrechter Inzidenz emittierten Elektronen gar nicht mehr an die Oberfläche des Metalles gelangen, sondern schon im Innern absorbiert werden. Sie gelangen infolgedessen größtenteils nicht zur Wirkung. Die Abhängigkeit der Größe der sekundären Strahlen vom Inzidenzwinkel der auftreffenden Kathodenstrahlen wäre demnach nur als eine scheinbare zu betrachten; in Wirklichkeit löst jedes Elektron bei demselben Metall wenigstens dieselbe Anzahl von sekundären Elektronen aus, unabhängig vom Einfallswinkel, nur werden sie bei verschiedenen Winkeln in verschiedenem Maße schon in den inneren Schichten absorbiert.

Aber auch die Abhängigkeit der sekundären Menge von der Natur des Reflektormetalles ist vielleicht nur eine scheinbare. Unter den untersuchten Metallen zeigt sich Aluminium am wenigsten wirksam. Nun sind bekanntlich Aluminiumblättchen für Kathodenstrahlen viel durchlässiger als andere Metalle. Nimmt man an, daß der Absorptionskoeffizient für Aluminium stärker von der Geschwindigkeit abhängt als bei anderen Metallen, so kann man die geringe Wirkung bei Aluminium so deuten, daß infolge der Absorption der primären Strahlen bei Aluminium in tieferen Schichten auch eine größere Anzahl der sekundären, langsamen Elektronen nicht mehr an die Oberfläche kommt.

Aus demselben Grunde (des tieferen Eindringens der Primärstrahlen, dessen Folge die Absorption einer größeren Anzahl von Elektronen ist) kann man auch die Abnahme der sekundären Emission mit der Zunahme der Geschwindigkeit der Primärstrahlen als eine vielleicht nur scheinbare betrachten. Zum Schlusse mag folgende Überlegung mitgeteilt werden: Das Reflektormetall sei Gold. Um zu sehen, wie groß die Intensität  $i_p$  der Primärstrahlen ist, welche die Auslösung von Elektronen verursachen, verfahren wir auf folgende Weise: Jedenfalls gelangt bei senkrechter Inzidenz nur eine sehr geringe Anzahl sekundärer Strahlen zur Wirkung. Wir berücksichtigen diese, indem wir nach Becker<sup>1)</sup> annehmen, daß der

1) A. Becker, l. c.

Galvanometerstrom dadurch etwa um 15 Proz. geschwächt wird. Der am Goldreflektor bei senkrechter Inzidenz am Galvanometer gemessene negative Strom beträgt bei 3500 Volt  $17,8 \cdot 10^{-7}$  Amp., berücksichtigt man noch die 15 Proz. emittierten Strahlen, so kann man annehmen, daß die Intensität der auslösenden Strahlen gleich ist  $i_p = 19,9 \cdot 10^{-7}$ , und zwar ist  $i_p$  wegen der Unabhängigkeit der Reflexion vom Inzidenzwinkel bei allen Winkeln bei gleicher Spannung gleich groß. Nun nehmen wir an, daß beim Winkel von  $88^\circ$  alle ausgelösten Elektronen bis auf einen kleinen Teil an die Oberfläche gelangen, denn die primären Strahlen werden bei diesem Winkel bis auf einen kleinen Teil, der infolge der Diffusion zentral gerichtet wird, schon in den äußersten Schichten absorbiert werden. Die von den zentral gerichteten primären Strahlen ausgelösten Elektronen kommen zwar nicht zur Wirkung, doch wird das nicht viel ausmachen, da wegen der äußerst dünnen Schicht nur ein kleiner Bruchteil der Primärstrahlen zentral gerichtet wird. Die bei  $88^\circ$  am Galvanometer abgelesene positive Stromstärke beträgt  $50,4 \cdot 10^{-7}$  Amp., die Intensität der durch die Primärstrahlen ausgelösten, sekundären Kathodenstrahlen wird daher mindestens gleich sein  $i_s = 70,3 \cdot 10^{-7}$  Amp. Wir gelangen also zu dem Schluß: ist  $i_p = 19,9 \cdot 10^{-7}$  Amp., so ist  $i_s = 70,3 \cdot 10^{-7}$  Amp., d. h. ein primäres Elektron löst mindestens 3,5 sekundäre Elektronen aus. Diese Zahl ist als eine untere Grenze anzusehen.

### 9. Zusammenfassung.

Beim Auftreffen von Kathodenstrahlen auf ein erdabgeleitetes Metall findet neben dem Reflexionsvorgang, der auf einer Zurückwerfung der Strahlen beruht, noch eine sekundäre Emission von sehr langsamen Kathodenstrahlen statt. Die geringe Geschwindigkeit der sekundären Elektronen ist bei allen Metallen von derselben Größenordnung. Die Versuche zeigen zwar, daß die Anzahl der sekundär emittierten Elektronen eine Funktion des Einfallswinkels und der Geschwindigkeit der Primärstrahlen ist, doch läßt sich diese Abhängigkeit wie auch die Abhängigkeit von der Natur des Reflektormaterialies als eine nur scheinbare deuten. Jedes Elektron verursacht eine Emission derselben Anzahl von sekundären Elektronen. Die Energie der sekundären Kathoden-

strahlen entstammt nicht der Energie der Primärstrahlen, sie muß vielmehr schon im Innern des Metallatoms in irgendwelcher Form vorhanden sein. Die Rolle der Primärstrahlen ist nur eine auslösende.

Ich erfülle eine Pflicht, wenn ich zum Schlusse meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Geheimrat W. Wien, meinen allerwärmsten Dank für die gütige Förderung meiner Arbeit und die Anregungen ausspreche, die er mir auch sonst hat zuteil werden lassen.

Würzburg, Physik. Institut, im November 1906.

(Eingegangen 8. Mai 1907.)

### 8. Über Sekundärstrahlen; von Christian Füchtbauer.

Als ich die Geschwindigkeit der von mir beobachteten Sekundärstrahlen der Kanalstrahlen<sup>1)</sup> aus der magnetischen Ablenkung bestimmte, ergab sich das merkwürdige Resultat, daß die Geschwindigkeit der größten Menge der Sekundärstrahlen unabhängig war von der Geschwindigkeit der auffallenden Kanalstrahlen; ferner war sie unabhängig vom Gasinhalt und vom Einfallswinkel; schließlich war sie auch bei Platin die gleiche wie bei Aluminium. Als ich mit dem gleichen Apparat feststellte, daß die Sekundärstrahlen der Kathodenstrahlen von den reflektierten Kathodenstrahlen scharf durch ihre Geschwindigkeit unterschieden sind, erwies sich die Geschwindigkeit dieser langsamen Sekundärstrahlen der Kathodenstrahlen als unabhängig von der Geschwindigkeit der einfallenden Kathodenstrahlen, sowie vom Einfallswinkel und, was besonders auffiel, als identisch mit der Geschwindigkeit der erwähnten Sekundärstrahlen der Kanalstrahlen. Der Wert dieser charakteristischen Elektronengeschwindigkeit war  $3,2 \cdot 10^8$  bis  $3,6 \cdot 10^8$  cm/sec, entsprechend 27—34 Volt.

Das Auftreten der nämlichen Geschwindigkeit der Sekundärstrahlen unter so verschiedenen Bedingungen legt den Gedanken an eine gemeinsame Ursache nahe. Die von mir schon l. c. als weniger wahrscheinlich bezeichnete Möglichkeit, daß diese Ursache das im Kanal- und Kathodenstrahlenbündel erzeugte ultraviolette Licht sein könnte, wird durch die folgende Beobachtung ziemlich unplausibel: Die negative Sekundärstrahlung der Kanalstrahlen zeigte sich bei ganz niedrigen Gasdrucken, bei denen das Leuchten bereits sehr schwach war, am kräftigsten. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß die Elektronen durch Kanal- und Kathodenstrahlen ausgelöst

1) Vgl. Chr. Füchtbauer, Physik. Zeitschr. 7. p. 153, 748. 1906; Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 8. p. 394. 1906; Würzburger Habilitationsschrift März 1907.



werden, ihre Geschwindigkeit also durch die Energie der Metallatome bedingt ist.

Ich nehme dabei an, daß Kanal- und Kathodenstrahlen, wie sie das Gas ionisieren, so auch die Metallatome in positives Ion und negatives Elektron zerlegen, und daß bei diesem Vorgang das Elektron mit einer durch die Eigenschaften des Atoms, nicht aber durch die ionisierende Strahlung bedingten Geschwindigkeit entweicht.

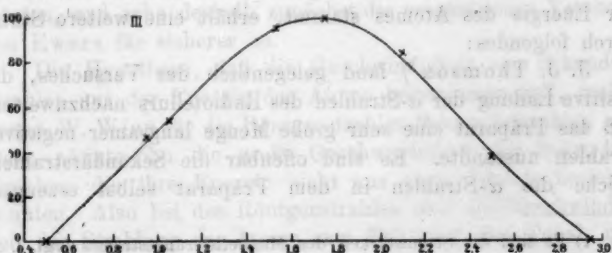
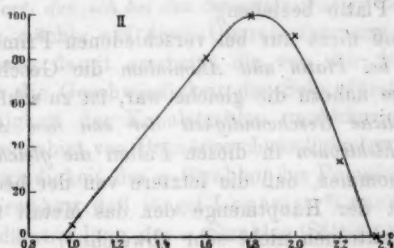
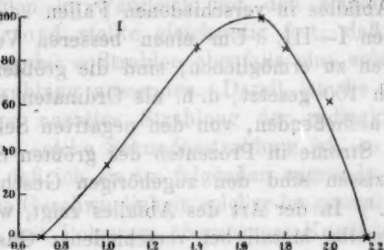
Man muß sich nun davon Rechenschaft geben, warum diese Übereinstimmung der Geschwindigkeit der größten Menge der Elektronen nicht stärker gestört wird dadurch, daß die Elektronen eine gewisse Dicke des Metalles zu durchdringen haben. Ist nämlich obige Erklärung richtig, so muß nur die bei einem und demselben Metall auftretende Maximalgeschwindigkeit unabhängig sein von der Geschwindigkeit der primären Strahlen, von dem Umstand, ob es Kanal- oder Kathodenstrahlen sind, und im Fall ersterer von dem Gas, aus dem die Kanalstrahlen bestehen. Dagegen können kleinere Geschwindigkeiten auch beim nämlichen Metall in der Sekundärstrahlung je nach der Art der Erzeugung in wechselnder Menge vertreten sein. Die ursprünglich dem Zerfall des Atoms in positives Ion und negatives Elektron entsprechende Geschwindigkeit des letzteren wird nämlich beim Durchgang durch das Metall vermindert werden, und zwar hängt die Verteilung der Geschwindigkeiten ab sowohl vom Einfluß des betreffenden Metalles auf die Sekundärstrahlung, wie auch vom Absorptionskoeffizienten des Metalles für die einfallenden Strahlen. Je schwächer das Metall die primären absorbiert, je tiefer sie also eindringen, desto stärker unterliegen die sekundären Strahlen der Verzögerung durch das Metall.

Da aber die Strahlung so absorbierbar ist, so werden die Strahlen der größten Geschwindigkeit am zahlreichsten herauskommen, und da diese Geschwindigkeit für ein bestimmtes Metall eine Konstante ist, so müssen die meisten Strahlen für verschiedene Erregungsarten bei dem nämlichen Metall nahezu gleiche Geschwindigkeit haben.

In der Tat bestätigen die oben angeführten Versuche<sup>1)</sup>

1) Chr. Füchtbauer, l. c.

diese beiden Folgerungen: Bei diesen Versuchen wurde die Zahl der den verschiedenen Geschwindigkeiten entsprechenden Ionen in ihrer Abhängigkeit von der zugehörigen Geschwindigkeit bestimmt. Das Maximum, das nach der Seite größerer



Kurve I. Kanalstrahlen auf Aluminium in Luft. Entladungsspannung 5150 Volt.

Kurve II. Kanalstrahlen auf Platin in Luft. 8900 Volt.

Kurve III. Kanalstrahlen auf Platin in Wasserstoff. 18800 Volt.

Geschwindigkeit recht scharf war, hatte die gleiche Lage in den verschiedensten Fällen. Dabei waren aber langsamere Strahlen in verschiedenen Fällen in sehr verschiedener Menge vertreten.

Die Art des Abfalles in verschiedenen Fällen zeigen die vorstehenden Kurven I—III. Um einen besseren Vergleich verschiedener Kurven zu ermöglichen, sind die größten Ordinaten überall gleich 100 gesetzt, d. h. als Ordinaten sind die zum Elektrometer abfließenden, von den negativen Sekundärstrahlen gebildeten Ströme in Prozenten des größten Stromes gewählt. Die Abszissen sind den zugehörigen Geschwindigkeiten proportional.<sup>1)</sup> In der Art des Abfalles zeigt, wie man sieht, ein und dasselbe Metall bei verschiedener Gasfüllung Verschiedenheiten, trotz übereinstimmender Geschwindigkeit der größten Menge der Strahlen (vgl. Kurven II und III, die sich beide auf Platin beziehen).

Daraus, daß nicht nur bei verschiedenen Primärstrahlen, sondern auch bei Platin und Aluminium die Geschwindigkeit der Hauptmenge nahezu die gleiche war, ist zu schließen, daß auch die wirkliche Geschwindigkeit der von den Atomen abgeschleuderten Elektronen in diesen Fällen die gleiche ist; wir haben ja angenommen, daß die letztere von der beobachteten Geschwindigkeit der Hauptmenge der das Metall tatsächlich verlassenden Elektronen nicht sehr abweicht.<sup>2)</sup>

Die auf Grund der erwähnten Versuche ausgesprochene Ansicht, daß die Geschwindigkeit der Sekundärstrahlen aus der Energie des Atomes stammt, erhält eine weitere Stütze durch folgendes:

J. J. Thomson<sup>3)</sup> fand gelegentlich des Versuches, die positive Ladung der  $\alpha$ -Strahlen des Radiotellurs nachzuweisen, daß das Präparat eine sehr große Menge langsamer negativer Strahlen aussandte. Es sind offenbar die Sekundärstrahlen, welche die  $\alpha$ -Strahlen in dem Präparat selbst erzeugen.

1) Es sind die Stromstärken des Magnetisierungsgestromes (vgl. I. c.) in Ampère.

2) Das Vorkommen der wenn auch nur wenig größeren Geschwindigkeiten jenseits des Maximums bedarf noch der Aufklärung. Vielleicht hat es seinen Grund in der Versuchsanordnung (Breite des Spaltes).

3) J. J. Thomson, Proc. Camb. Phil. Soc. Nov. 14. 1904.

Rutherford <sup>1)</sup> fand, daß auch Radium eine langsame negative Strahlung aussendet, deren Menge bis zu 20mal so groß sein kann wie die der  $\alpha$ -Strahlen. Ist dies richtig, so würde die große Menge wohl von der sehr großen Geschwindigkeit der  $\alpha$ -Strahlen im Vergleich mit den Kanalstrahlen herrühren. Rutherford stellte gleichzeitig fest, daß Metalle unter der Wirkung der  $\alpha$ -Strahlen ebenfalls eine solche langsame negative Strahlung aussenden. Damit ist die Annahme, daß die langsame negative Strahlung der radioaktiven Stoffe in der Tat eine solche Sekundärstrahlung ist, so wahrscheinlich gemacht, daß ich sie im folgenden zugrunde lege.

Die Geschwindigkeit solcher langsamer negativer Strahlen, die ein mit Polonium überzogenes Kupferblech aussendet, bestimmte P. Ewers <sup>2)</sup> durch magnetische Ablenkung. Er fand  $3,25 \cdot 10^8$  cm/sec, entsprechend ca. 30 Volt, also ganz den gleichen Wert, den ich bei den Sekundärstrahlen der Kanalstrahlen fand. Ich möchte auf diese Übereinstimmung besonders hinweisen; denn damit erscheint die von mir festgestellte Tatsache, daß die Geschwindigkeit der Sekundärstrahlen von der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen unabhängig ist, über ein sehr großes Gebiet von Primärgeschwindigkeiten (bis zu  $1,5 \cdot 10^9$ , der Geschwindigkeit der  $\alpha$ -Strahlen des Poloniums) ausgedehnt.

Ich erwähne, daß jüngst Logeman <sup>3)</sup> aus Versuchen über die Sekundärstrahlung der  $\alpha$ -Strahlen (Sättigungsstrom) schloß, daß die Geschwindigkeit nicht größer als 10 Volt sei. Vorläufig halte ich es aber für möglich, daß hierbei Gasionen störten, und sehe deshalb zunächst die magnetischen Versuche von Ewers für sicherer an.

Die Hypothese, daß die Geschwindigkeit von Sekundärstrahlen aus der Energie der Atome herkommen soll, stellte zuerst W. Wien für die Röntgenstrahlen-Sekundärstrahlen auf. Dazu nötigte ihn die große Geschwindigkeit der Sekundärstrahlen, die ihre Energie nicht aus einem Impuls beziehen konnten. Also bei den Röntgenstrahlen muß die Geschwindigkeit der Strahlung der Atome zum Teil groß, bei Kanal- und

1) E. Rutherford, Phil. Mag. 10. p. 193. 1905.

2) P. Ewers, Physik. Zeitschr. 7. p. 148. 1906.

3) Logeman, Proc. Roy. Soc. (A) 78. p. 212. 1906.

Kathodenstrahlen nach meinen Versuchen gleich und klein<sup>1)</sup> angenommen werden. (Den Kanalstrahlen reihen sich, wie erwähnt, noch die  $\alpha$ -Strahlen der radioaktiven Elemente als Erreger von Sekundärstrahlen an.) Die beiden Fälle müssen also, obwohl beide Auslösungen sind, als ganz verschiedene Vorgänge betrachtet werden, *durch Röntgenstrahlen einerseits und Kanal- sowie Kathodenstrahlen andererseits müssen verschiedene Elektronen abgespalten werden. Den letzteren Fall allein halte ich also vorläufig für identisch mit der Ionisation von Gasen durch Kanal- und Kathodenstrahlen.* Lenard fand ja, daß die Ionisation eines Gases durch Kathodenstrahlen sich auf dem Weg der Bildung sehr langsamer Sekundärstrahlen vollzieht, und das gleiche geschieht nach der hier zugrunde gelegten Auffassung mit dem Atom des festen Körpers.<sup>2)</sup>

**Einfluß der Absorption auf die Menge der Sekundärstrahlen.**

Ähnlich wie die *Geschwindigkeit* der Sekundärstrahlen durch die Absorption der primären und durch die *Verzögerung* der sekundären Strahlen im Metall beeinflusst wird, wird auch die *Menge* der sekundären durch die Absorption der primären und die *Absorption* der sekundären Strahlen bestimmt. Je tiefer die primären eindringen, desto mehr unterliegen die sekundären der Absorption. *So erklärt sich auch die starke Vergrößerung der Emission durch schiefe Inzidenz der Kanalstrahlen*, die ich schon bei meinen ersten Versuchen (1904) feststellen konnte. Je schiefer die Kanalstrahlen auffallen, in um so oberflächlicheren Schichten werden sie absorbiert, und

1) Soweit die Methode reicht, *ausschließlich* klein bei den Kanalstrahlen.

2) Es ist denkbar, daß die Bildung der bei den Röntgenstrahlen auch vorhandenen langsamen Sekundärstrahlen eine erste Dissoziation vorstellt und der Erscheinung bei Kanal- und Kathodenstrahlen analog ist. Die Bildung der schnellen Sekundärstrahlen wäre dann eine zweite Dissoziation, die zum zweiwertigen positiven Rest führt. Doch kann diese letztere Hypothese nur mit allem Vorbehalt geäußert werden, solange nicht weitere Versuche über die Geschwindigkeiten der Röntgensekundärstrahlen die Sachlage geklärt haben. Jedenfalls rührt die Inhomogenität der Röntgensekundärstrahlung vom tiefen Eindringen der Röntgenstrahlen her, indem die Sekundärstrahlen bei Durchdringen des Metalles große Geschwindigkeitsverluste erleiden.

um so leichter kommen die Sekundärstrahlen, die ja bei ihrer geringen Geschwindigkeit sehr absorbierbar sind, heraus. Die Konsequenzen dieser Auffassung stimmen mit den Tatsachen überein: Nur Aluminium zeigt eine starke Zunahme bei schiefer Stellung, weil hier die Kanalstrahlen merklich tiefer eindringen als beim Kupfer.

Dieses Verhalten wurde mit folgender Anordnung nachgewiesen: Wurde eine drehbare Platte  $p$ , welche die Kanalstrahlen auffing, durch ein Galvanometer abgeleitet, so floß im Falle des Aluminiums durch  $p$  bei schiefer Stellung ein positiver Strom zur Erde, der viel größer (oft über doppelt so groß) war, als derjenige bei senkrechtem Einfall der Kanalstrahlen; dabei war aber der einfallende Kanalstrahlenstrom in beiden Stellungen der gleiche, indem in beiden Fällen das ganze Bündel die Platte traf. *Die negative Sekundärstrahlung war also bei schiefer Einfall viel größer.* Bei Kupfer dagegen war die Zunahme der Strahlung durch schiefen Einfall nur schwach, sie betrug nur einige Prozent des gesamten abfließenden positiven Stromes. Ich teile hier einige Belege für dieses Verhalten mit:

|                     | Winkel zwischen<br>Einfallslot und<br>Kanalstrahlenrichtung | Stromstärke in<br>willkürlichen<br>Einheiten |
|---------------------|---|--|
| Aluminium . . . . . | $\begin{cases} 0^\circ \\ 65^\circ \end{cases}$             | $\begin{matrix} 58 \\ 134 \end{matrix}$      |
| Kupfer . . . . .    | $\begin{cases} 0^\circ \\ 65^\circ \end{cases}$             | $\begin{matrix} 73 \\ 78 \end{matrix}$       |

Die Sekundärstrahlung der Kathodenstrahlen aber wird überhaupt nur bei niedriger Spannung und schiefer Inzidenz so groß, daß vom Reflektor statt des negativen ein positiver Strom zur Erde fließt, und zwar ist um so geringere Schiefe nötig, je stärker das Metall Kathodenstrahlen absorbiert. Dies rührt nach der vorgetragenen Auffassung daher, daß die Kathodenstrahlen viel tiefer eindringen als Kanalstrahlen, und daher die Platte schief gestellt werden muß, damit sie so oberflächlich absorbiert werden, daß genug Sekundärstrahlen entweichen können.

Würzburg, Physikalisches Institut.

(Eingegangen 3. April 1907.)

**9. Die Aufzeichnung  
von akustischen Schwebungen<sup>1)</sup>;  
von C. Déguisne.**

(Hierzu Taf. IV, Figg. 1, 2, 3 a, 3 b, 5, 6, 8, 10 a, 10 b, 11 u. 13.)

Will man die Schwingungszahlen zweier nahe beisammen liegender Töne mit Hilfe von Schwebungen miteinander vergleichen, so muß man sich im allgemeinen auf die Beobachtung der letzteren mit dem Ohr beschränken, wenn man nicht von komplizierten Einrichtungen mit Membranen, Königschen Flammen oder dergl. in Verbindung mit photographischen Aufnahmen Gebrauch machen will. Eine direkte Abzählung der Stöße mit dem Ohr erlaubt nur die Beobachtung von höchstens sechs bis acht Schwebungen in der Sekunde; bei Schwingungszahlen, die weiter auseinander liegen, versagt diese Methode. Vor kurzem ist nun von K. Marbe gezeigt worden, daß sich Schallschwingungen direkt und ohne Membran mit genügender Intensität auf Flammen übertragen und die so erzeugten Bewegungen der Flammen durch Rußbilder in einfacher Weise sich fixieren lassen. Durch solche Rußbilder können nun Schwebungen in weit größerer Häufigkeit in der Sekunde beobachtet und aufgezeichnet werden, wodurch eine bequeme Vergleichung von relativ weit auseinander liegenden Schwingungszahlen mit großer Genauigkeit ermöglicht ist. Andererseits sind solche Aufnahmen nicht auf das Schwingungsverhältnis 1:1 beschränkt, sondern auch bei anderen ganzzahligen Schwingungsverhältnissen leicht durchführbar. Durch andere Untersuchungen veranlaßt, habe ich eine Anzahl solcher Aufnahmen gemacht, die im nachstehenden beschrieben und wiedergegeben werden mögen.

Zu den Versuchen wurden Stimmgabeln benutzt, die durch Laufgewichte nach Wunsch verstimmt werden konnten. Zum Teil wurden die Gabeln elektrisch zum Schwingen gebracht,

1) Aus dem Psychologischen Institut der Akademie zu Frankfurt a/M.



indem die eine Zinke mit einem Selbstunterbrecher ausgestattet war, der im Stromkreis eines zwischen den Zinken sitzenden Elektromagneten lag; zum Teil wurden sie bloß angeschlagen und klangen aus.

Die von den beiden Gabeln ausgehenden Schallschwingungen wirkten auf eine und dieselbe Flamme. Es war dies nach K. Marbe (l. c.) eine vertikal brennende Acetylenflamme von ca. 30 mm Höhe, über deren stark rußenden Spitze ein Papierstreifen in horizontaler Richtung mit verschieden wählbarer Geschwindigkeit vorbeigeführt werden konnte. Die Übertragung der Schallschwingungen auf die Flamme erfolgte nach bereits an anderen Orten beschriebenen Methoden, entweder mit einem über der Breitseite der Gabeln befindlichen Blechzylinder<sup>1)</sup> oder indem die schwingenden Zinken der Gabeln in unmittelbare Nähe der Flamme gehalten wurden.<sup>2)</sup> Hierbei wurden die Rußringe am schärfsten erhalten, wenn die durch die Zinken gehende Ebene nicht senkrecht zur Achse der Flamme, sondern parallel zu ihr stand und die Achse der Gabel auf die Mündung des Gasbrenners wies.

Da die Geschwindigkeit des bewegten Papierstreifens nur  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  m in der Sekunde betrug, konnte man mit Leichtigkeit die Schwebungen über mehrere Sekunden aufzeichnen und bequem abzählen, selbst wenn sie in weit größerer Anzahl pro Sekunde vorhanden waren, als dies bei Beobachtungen mit dem Ohr zulässig ist.

Zwei Schallwellen setzen sich zu einer resultierenden Welle zusammen, die durch die Resultierende von zwei Sinuskurven graphisch dargestellt werden kann, wenn die Schallschwingungen selbst sinusförmig verlaufen. Für die mit Stimmgabeln erzeugten Schwingungen trifft dies mit genügender Annäherung zu. Die Form der Resultierenden kommt nun im aufgenommenen Rußstreifen in der Weise zum Ausdruck, daß die in dem einen Sinne wirkenden Maxima scharfe Rußringe erzeugen, die im anderen Sinne wirkenden dagegen nicht. Die ersteren sollen im folgenden positive Maxima oder Maxima kurzweg genannt und in der graphischen Darstellung der

1) C. Déguisne u. K. Marbe, Physik. Zeitschr. 8. p. 200 ff. 1907.

2) K. Marbe, Physik. Zeitschr. 8. p. 92 ff. 1907.

Resultierenden in der Richtung der positiven Ordinatenachse gezeichnet werden.

Stehen die Schwingungszahlen der beiden Komponenten in einem einfachen Verhältnis, wie 1:1, 2:1, 3:2 etc., so hat die Resultierende eine relativ einfache und leicht übersichtliche Kurvenform. Diese ist von der gegenseitigen Phasenstellung der beiden Komponenten abhängig. Sie ändert sich nicht, wenn bei gleichbleibenden Amplituden die Phasenstellung unverändert bleibt. Dies ist der Fall, solange das Verhältnis der Schwingungszahlen den oben aufgezählten ganzzahligen Werten genau gleich ist. Ist es jedoch von den ganzzahligen Werten etwas verschieden, so ändert sich die Phasenstellung und damit die Kurvenform periodisch, und zwar kehrt die gleiche Phase dann wieder, wenn die eine Kurve gegenüber der anderen um den vollen Wert oder um einen Bruchteil ihrer Periode vor- oder nachgeeilt ist. Die periodische Wiederkehr der gleichen Phase gibt sich in der Wiederkehr der gleichen Kurvenform zu erkennen und läßt sich in den Rußstreifen sehr schön beobachten, wie an den auf Taf. IV wiedergegebenen Bildern nunmehr gezeigt werden soll.

Jedem Rußstreifen ist der Maßstab für die Zeit beigefügt. Dieser wurde durch eine zweite neben der ersten brennende Flamme aufgezeichnet, auf die ein mit Stromstößen von bekannten Intervallen beschicktes Telephon oder eine Stimmgabel von niedriger Schwingungszahl einwirkte.

Es muß hier noch betont werden, daß die Deutlichkeit der Ringe nicht nur durch die Wiedergabe im Druck, sondern vor allem dadurch eine Einbuße erleidet, daß die Rußbilder mit einer Schellacklösung fixiert werden müssen, wenn sie erhalten bleiben sollen.

Die Fig. 1, Taf. IV, wurde durch zwei Stimmgabeln von 258,5 und 250,0 Schwingungen aufgezeichnet. Man kann die Schwebungen an der abwechselnden Verstärkung und Schwächung der Ringe deutlich erkennen.

Unter „Schwebung“ soll im folgenden allgemein die Wiederkehr der *gleichen* gegenseitigen Phasenstellung der beiden Komponenten verstanden sein. Es sei  $z$  die Anzahl der auf die Sekunde entfallenden Schwebungen. Ist ferner die Schwingungszahl der einen Stimmgabel  $n$  und liegt das

Schwingungsverhältnis in der Nähe des ganzzahligen Wertes  $a$ , so ist die Schwingungszahl der anderen Gabel  $an \pm z$  und das gesuchte Schwingungsverhältnis

$$\frac{an \pm z}{n} \quad \text{oder} \quad a \pm \frac{z}{n}.$$

Da die Zeitmarkierung sich mit großer Schärfe durchführen läßt, so ist die Genauigkeit von  $z$  nur bedingt durch den Fehler, dem die Festlegung der Grenze zwischen zwei Schwebungen unterliegt. Es sei  $p$  derjenige Bruchteil des Abstandes zweier Schwebungen, um den die Abgrenzung der gezählten Schwebungen am Anfang und am Ende des Streifens unsicher ist. Ist  $t$  die Anzahl der aufgeschriebenen Sekunden, so ist  $zt$  die Gesamtzahl der beobachteten Schwebungen, und der relative Fehler bei der Bestimmung von  $z$  ist im ungünstigsten Falle  $\pm 2p/zt$ . Als Verhältnis der Schwingungszahlen wird dann gefunden

$$a \pm \frac{z}{n} \left( 1 \pm \frac{2p}{zt} \right) = a \pm \frac{z}{n} \pm \frac{2p}{n \cdot t},$$

wobei  $\pm 2p/n \cdot t$  der größte mögliche absolute Fehler bei der Bestimmung des Schwingungsverhältnisses ist. In dem Original unserer Fig. 1, Taf. IV, ist  $p$  ca. 0,1,  $n = 250$ ,  $t$  war ca. 10 Sek. Demnach ist der größte Wert des möglichen Fehlers

$$\pm \frac{0,2}{2500} = \pm 0,01 \text{ Proz.}$$

Die Schwebungen können sich auch durch periodisch auftretende Verbreiterungen des Rußstreifens bemerkbar machen, wie dies in Fig. 2, Taf. IV, der Fall ist. Diese ist aus 300,0 und 254,6 Schwingungen erhalten. Trotz der relativ hohen Anzahl von 45,4 Schwebungen pro Sekunde ist auch hier die Abzählung der Schwebungen ebenso sicher und die Genauigkeit in der Bestimmung des Schwingungsverhältnisses die gleiche wie oben.

Die Anzahl der Schwebungen während einer längeren Zeitdauer kann natürlich in derselben bequemeren Weise bestimmt werden, wie dies bei der Messung der Schwingungsdauer von Pendeln, Magnetnadeln üblich und z. B. von Kohlrausch<sup>1)</sup> beschrieben ist.

1) F. Kohlrausch, Lehrbuch d. prakt. Physik. 10. Aufl. p. 115. 1905.

Verhalten sich die Schwingungszahlen nahe wie 2:1, so erhält man ein Rußbild, von dem in Fig. 3, Taf. IV, zwei charakteristische Stellen wiedergegeben sind. Die aus den entsprechenden Sinuskurven graphisch konstruierte Resultierende zeigt, wie aus den Figg. 4a und 4b zu ersehen ist,

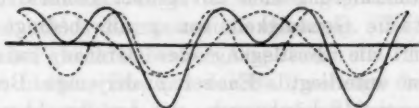


Fig. 4a.

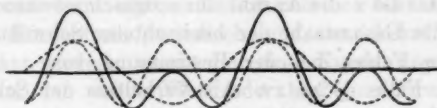


Fig. 4b.

Figg. 4a und 4b: Schwingungsverhältnis 2:1.

je nach der gegenseitigen Phasenstellung der beiden Komponenten bald gleiche, bald verschiedene Maximalwerte. Dem ersten Falle entspricht das Rußbild 3a, dem zweiten das Bild 3b. Die Größe der Maximalwerte macht sich dabei durch größere oder geringere Höhe der Ringe kenntlich. Jeder Wiederkehr der gleichen Konfiguration im Rußbild entspricht eine Vor- bez. Nacheilung der höheren Schwingungszahl um eine volle Schwingung. In Fig. 3 entfallen 0,77 Voreilungen auf die Sekunde. Die eine Gabel hatte 100 Schwingungen, demnach die andere, die etwas verstimmt worden war, 49,61 Schwingungen.

Die Figg. 5 und 6, Taf. IV, sind in der Weise erhalten worden, daß ein Wechselstrom von ca. 45 Perioden durch ein Telefon geschickt wurde; über dessen Membran stand die Beobachtungsflamme, die gleichzeitig von den Schallwellen einer Stimmgabel von 49,6 Schwingungen in Fig. 5 und von 100 Schwingungen in Fig. 6 beeinflusst wurde. Die Schwebungen, die hier besonders stark ausgeprägt sind, lassen aus Fig. 5 eine Periodenzahl von 44,4, aus Fig. 6 eine solche von 44,1 errechnen. Der Unterschied zwischen beiden Werten ist

nicht etwa durch Fehler der Beobachtung, sondern durch Schwankungen der Periodenzahl verursacht.

Kombiniert man zwei Schallwellen mit dem Schwingungsverhältnis 3:1, so erhält man eine Resultierende, die die in Figg. 7a und 7b aufgezeichneten Formen annimmt. Bei der einen Phasenstellung, Fig. 7a, folgen sich die Maximalwerte in Gruppen von je dreien, nämlich ein hoher von zwei kleineren benachbart, bei der anderen, Fig. 7b, in Gruppen von zwei gleich hohen abwechselnd mit einem einzelnen erheblich

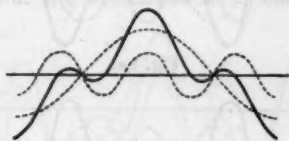


Fig. 7a.



Fig. 7b.

Figg. 7a und 7b: Schwingungsverhältnis 3:1.

kleineren Maximum. Den Figg. 7a und 7b entsprechen in dem mit Gabeln von ca. 300 und 100 Schwingungen erhaltenen Rußbild der Fig. 8, Taf. IV, die Stellen *A* und *B* (linke Hälfte der Ringe!), wenn man berücksichtigt, daß hier die Größe der Maxima durch die Stärke der Ringe zum Ausdruck kommt. Es entfallen hier 2,7 Schwebungen auf die Sekunde.

Die Frage, welche der beiden Gabeln in ihren Schwingungen zurückbleibt, läßt sich bei diesem Bilde aus der Verschiebung des schwach gezeichneten Rußringes, der von der Gabel mit 300 Schwingungen herrührt, gegenüber den anderen Ringen entscheiden. Dieser wandert etwas schneller als die starken, von der Gabel mit 100 Schwingungen gezeichneten Ringe. Es folgt daraus, daß die Gabel von 300 Schwingungen etwas größere Wellenlängen, also etwas kleinere Schwingungszahl lieferte, als dem genauen Schwingungsverhältnis 3:1 ent-

sprechen würde. Das Schwingungsverhältnis der Gabeln ist demnach 297,3 : 100,0.

Mindestens ebenso charakteristisch ist das Bild, das man mit dem Schwingungsverhältnis 3 : 2 erhält. Die Figg. 9 a und 9 b geben die Kurven in verschiedenen Phasen nebst den



Fig. 9 a.

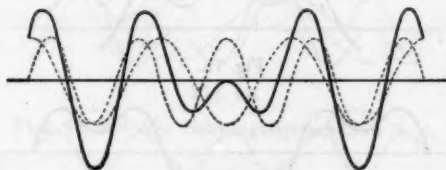


Fig. 9 b.

Figg. 9 a und 9 b: Schwingungsverhältnis 3 : 2.

jeweiligen Resultierenden und die Figg. 10 a und 10 b, Taf. IV, die Rußbilder zweier Gabeln von nominell 300 und 200 Schwingungen. In Fig. 9 a sind die spitzen, stark hervortretenden Maxima durch je zwei erheblich kleinere Maxima getrennt. Dieselbe Reihenfolge zeigen die Rußringe in Fig. 10 a. In Fig. 10 b dagegen ist je ein Paar stärkerer Rußringe durch einen schwachen getrennt, ebenso wie in Fig. 9 b zwei stärkere Maximalwerte mit einem schwächeren abwechseln. Figg. 10 a und 10 b zeigen 0,83 Schwebungen pro Sekunde. In Fig. 11, Taf. IV, jedoch sieht man die paarweise auftretenden Ringe mit den Einzelringen in rascherer Folge abwechseln. Es sind hier 20,0 Schwebungen in der Sekunde vorhanden. Auch hier läßt sich aus dem Rußbild entscheiden, welche Schwingung beispielsweise nacheilt. Geht man von einem Paar gleich starker Ringe aus in einer Richtung, z. B. nach rechts, so findet man bei den folgenden Paaren, daß der linke Ring allmählich stärker wird. Es folgt daraus, daß die Gabel mit

200 Schwingungen zu große Wellenlängen, also zu kleine Schwingungszahl besitzt. Tatsächlich war auch die Gabel mit 200 Schwingungen durch ein auf die Zinke geschobenes Laufgewicht ziemlich stark verstimmt worden. Das Schwingungsverhältnis war danach  $300,0:186,7$ .

Zum Schluß sei noch ein Schwingungsverhältnis besprochen, bei dem die Schwebungen mit dem Ohr wohl kaum abgezählt werden können, selbst wenn sie genügend langsam aufeinanderfolgen. Es ist das Schwingungsverhältnis  $5:2$ . Dieses Verhältnis könnte zwar als Verhältnis  $2:1$  oder  $3:1$  durch Ab-

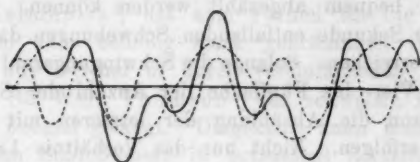


Fig. 12a.

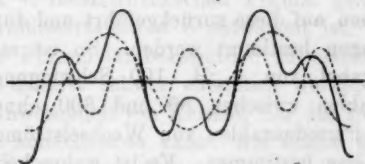


Fig. 12b.

Figg. 12a und 12b: Schwingungsverhältnis  $5:2$ .

zählen der Schwebungen ausgewertet werden. Da aber hierbei auf jede zweite Schwingung des unteren Tones schon eine Schwebung entfällt, würde die Abzählung der letzteren leicht zu Unsicherheiten und Fehlern führen. Genauer wird das Resultat, wenn man die dem Verhältnis  $5:2$  eigene Resultierende zugrunde legt. Diese ist in Figg. 12a und 12b bei zwei um eine viertel Periode verschiedenen Phasenstellungen der kürzeren Welle gezeichnet. Das entsprechende Rußbild Fig. 13, Taf. IV, wurde mit zwei Gabeln von ca. 250 und 100 Schwingungen erhalten. Ein Vergleich der beiden Figuren läßt an den mit *A* bezeichneten Stellen den starken, zwischen zwei schwächeren liegenden Maximalwert, entsprechend Fig. 12a,



und bei den Punkten *B*, der Fig. 12 b entsprechend, das schwache Maximum in der Mitte zwischen zwei Paaren von stärkeren Maximalwerten wiederfinden. Es wurden 12,8 Schwebungen pro Sekunde abgezählt. In ähnlicher Weise wie früher kann gefolgert werden, daß die kleinere Gabel voreilt. Da hier jeder Schwebung eine Verschiebung um eine halbe Schwingung entspricht, so ist das Schwingungsverhältnis der beiden Gabeln 256,4:100,0.

Es ist im vorhergehenden gezeigt worden, wie mit Hilfe der Marbeschen Rußmethode Schwebungen von Stimmgabeln fixiert und bequem abgezählt werden können. Die Anzahl der auf die Sekunde entfallenden Schwebungen darf dabei 50 und mehr erreichen. Solange die Schwingungszahl des tieferen Tones das Vier- bis Fünffache der Anzahl der Schwebungen beträgt, kann die Abzählung der letzteren mit genügender Sicherheit erfolgen. Nicht nur das Verhältnis 1:1, sondern auch Schwingungszahlen mit den Verhältnissen 2:1, 3:1, 3:2, 5:2 lassen sich miteinander vergleichen. Andere Verhältnisse können auf diese zurückgeführt und durch Abzählung der Schwebungen bestimmt werden. So ist es möglich, mit einer Stimmgabel von z. B. 100 Schwingungen sämtliche Schwingungszahlen zwischen 30 und 300 ohne weiteres zu messen. Die Periodenzahlen von Wechselströmen lassen sich in gleicher Weise bestimmen. Es ist wahrscheinlich, daß die beschriebene Methode sich auch auf Töne, die mit Zungen, Pfeifen, Sirenen etc. erzeugt werden, anwenden läßt.

Die oben wiedergegebenen Rußbilder sind im Psychologischen Institut der Akademie zu Frankfurt a. M. aufgenommen worden, wo mir Prof. Marbe seine Apparate und Institutseinrichtungen in entgegenkommendster Weise zur Verfügung stellte. Ich möchte ihm dafür auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aussprechen.

(Eingegangen 10. April 1907.)

**10. Versuche über Entstehung von Nebel  
bei Wasserdampf und einigen anderen Dämpfen;  
von Erich Barkow.**

(Aus der Marburger Dissertation vom 4. März 1906.)<sup>1)</sup>

R. v. Helmholtz<sup>2)</sup> hat eine Formel für die Spannung von Dämpfen über beliebig stark gekrümmten Oberflächen hergeleitet, aus welcher er durch vereinfachende Annahmen zu der von Sir Will. Thomson<sup>3)</sup> für schwache Krümmung abgeleiteten Formel gelangt. Umgekehrt kann man auch die Thomsonsche Schlußweise, in prinzipiell derselben Weise, wie die barometrische Höhenmeßformel, so erweitern, daß man zu der R. v. Helmholtzschen Formel gelangt, wie in meiner Inauguraldissertation p. 8 entwickelt ist.

Aus dieser Formel ist bekanntlich zu ersehen, daß sehr kleine Tropfen äußerst schwer entstehen werden. Notwendig ist daher die Anwesenheit von Kernen, um die sich der Dampf in Tropfenform kondensieren kann. Als solche Kerne können zunächst Staubteilchen und Ionen dienen.

Nach J. J. Thomsons<sup>4)</sup> Rechnung muß jedes Ion in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre einen Wassertropfen um sich bilden, dessen Radius außerordentlich schnell bis zur Gleichgewichtsgröße  $r = 1 : (3,2 \cdot 10^7)$  cm wächst, wenn man als Ladung ein Elementarquantum und die Kapillarkonstante  $T = 76$  setzt. Dem Gewichte eines Tröpfchens dieser Größe

1) Kurze Berichte von F. Richarz in den Marburger Sitz-Ber. vom Juli 1905. p. 92 und vom 11. Juli 1906. p. 123.

2) R. v. Helmholtz, Wied. Ann. 27. p. 508—43. 1886; vgl. auch H. v. Helmholtz, Vorl. 6. p. 334.

3) W. Thomson, Phil. Mag. (4) 42. p. 448. 1871; vgl. auch H. v. Helmholtz, Vorl. 6. p. 336.

4) J. J. Thomson, Elektrizitätsdurchgang in Gasen. Deutsch von E. Marx. Teubner, 1906. p. 150. Dort sind auch die anderen Literaturangaben zu finden.

entsprechen, wie sich leicht ergibt, nur 10 Wasserdampfmoleküle. Man kann also wohl mit gleichem Rechte diese Gebilde als Wassertröpfchen oder als Molionen ansehen. Solche Tröpfchen sind natürlich unsichtbar. Wenn aber dann hinreichende Übersättigung erzeugt wird, können sie wachsen bis zur Bildung sichtbaren Nebels. Nach C. T. R. Wilson kondensiert sich das Wasser leichter, bei geringerer Übersättigung, an negativen Ionentröpfchen, als an positiven, während nach K. Przibram (vgl. diese Abh. p. 343) bei anderen Dämpfen das Umgekehrte eintreten kann.

In den bisherigen Untersuchungen sind die Unterschiede im optischen Verhalten der Nebel nicht genügend beachtet worden. Bei meinen experimentellen Untersuchungen achtete ich daher besonders darauf, ob der Nebel nach der J. Kiesslingschen Definition<sup>1)</sup> homogen war und infolgedessen dann farbenprächtige Beugungsringe in durchfallendem Lichte zeigte. Außerdem aber ergab sich als von besonderer Wichtigkeit die Erscheinungsform eines äußerst feinen blauen Nebels, der völlig verschieden ist von dichtem inhomogenem und homogenem Nebel, zu diesen letzteren Formen aber führen kann.

#### I. Versuchsanordnung.

Zur Untersuchung der Nebelbildung wandte ich die Entspannungsmethode an. Das Nebelgefäß (Fig. 1) bestand aus einer Glaskugel  $A$ , die durch einen Gummistopfen mit drei Durchbohrungen verschlossen war. Die Entspannung wurde hervorgerufen durch Verbindung mit einem evakuierten Gefäß  $V$ . Das etwa 1 cm weite Verbindungsrohr zwischen  $V$  und  $A$  trug einen Metallhahn  $H_1$  mit weiter Bohrung. Der Druck in  $A$  wurde an dem Quecksilbermanometer  $M_1$  abgelesen. Das Gefäß  $V$ , das die verdünnte Luft enthielt, war eine Kugelflasche aus Glas von 40 cm Durchmesser; der Grad der Luftverdünnung konnte an dem Metallvakuummeter  $M_2$  abgelesen werden.  $V$  stand durch  $R$  mit einem großen luftverdünnten Raum, bestehend aus fünf Kugelflaschen von 30 cm Durchmesser, in Verbindung. In diesem wurde die Luft durch eine

1) J. Kiessling, Die Dämmerungsersch. im Jahre 1883 und ihre physik. Erkl. L. Voss, Hamburg 1885 u. 1888; Pogg. Lex. 4. p. 746.

Luftpumpe verdünnt. Diese komplizierte Einrichtung wurde getroffen, um eine längere Versuchsreihe unter denselben Bedingungen ausführen zu können, ohne für Erneuerung der Luftverdünnung Sorge tragen zu müssen.

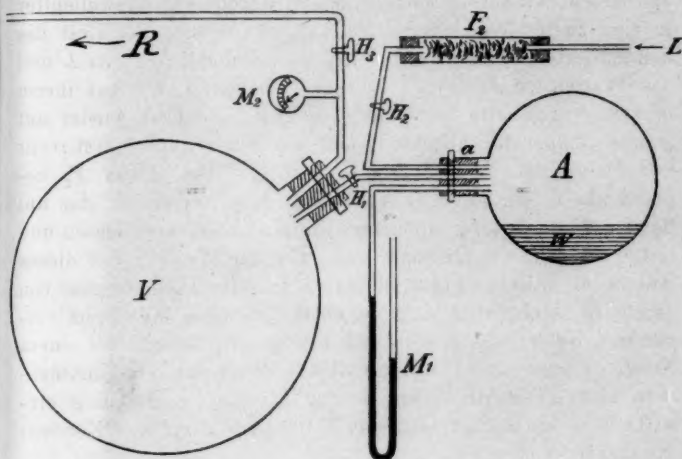


Fig. 1.

Nachdem die Luft aus dem Vakuumreservoir  $R$  ausgepumpt war, konnte durch einfache Öffnung des Hahnes  $H_3$  das Gefäß  $V$  bis auf den gewünschten Druck gebracht werden. Dann wurde  $H_3$  geschlossen und  $H_1$  geöffnet, bei geschlossenem  $H_2$ . Dadurch wurde der Druck in  $A$  vermindert. Durch Probieren ließ sich leicht herausfinden, wie groß der Druck in  $V$  sein mußte, um in  $A$  die gewünschte Entspannung zu erhalten. In  $V$  wurde dann durch Öffnung von  $H_3$  wieder der vor dem Versuch herrschende Druck hergestellt. Die aus  $A$  abgesaugte Luft wurde nach einem Versuch durch Luft ersetzt, die durch das Wattenfilter  $F_2$  gegangen war. Bei allen folgenden Versuchen war es von größter Wichtigkeit, daß die Luft in  $A$  vollkommen gesättigt war. Wenn die Versuche schnell hintereinander gemacht wurden, genügte dazu nicht, daß sich in  $A$  eine Wassermenge  $W$  befand. Es wurde daher folgende Einrichtung getroffen.

In einer größeren Kochflasche wurde Wasser zum Sieden gebracht. Die von  $L$  her angesogene Luft mischte sich mit dem heißen Wasserdampfe. Das Gemisch strömte weiter in eine Woulffsche Flasche, wo sich ein großer Teil des kondensierten Wassers absetzen konnte, durch ein Glaswollefilter in eine zweite Woulffsche Flasche, in der sich der Rest des kondensierten Wassers sammelte, und schließlich durch  $L$  und das Wattefilter  $F_2$  (Fig. 1) in das Nebelgefäß  $A$ . Auf ihrem langen Wege hatte sich die heiß gesättigte Luft wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt und war nun natürlich erst recht vollkommen mit Wasserdampf gesättigt. Das Filter  $F_2$  bestand aus einem 35 cm langen, 3 cm weiten Glasrohr, das auf beiden Seiten mit durchbohrten Gummistopfen verschlossen und mit Watte dicht vollgestopft war. Um die Wirksamkeit dieses Filters zu prüfen, saugte ich durch dasselbe Flammengase von einem Bunsenbrenner in das Nebelgefäß, ohne eine Spur verstärkter Nebelbildung erkennen zu können, obwohl bei einem Versuche sogar die erste Watteschicht Feuer fing. Da Flammengase sonst bekanntlich sehr kräftig auf die Nebelbildung einwirken, so ergab sich, daß das Filter jede Spur von Kondensationskernen wegging.

Bei geringen Entspannungen bis ca. 15 cm Quecksilber — entsprechend einem Expansionsverhältnis von 1,25 — zeigen sich nur vereinzelte Tropfen, die nach C. T. R. Wilson keine Iontropfen sind. Werden die Entspannungen etwas größer als 15 cm, so zeigen sich zahlreichere Tropfen zunächst durch Kondensation an den negativen, dann auch an den positiven Ionen. Bei sehr starken Entspannungen auch staub- und ionenfreier Luft treten dichte Nebel auf. Diese starken Nebel bilden sich nach C. T. R. Wilson bei 21 cm Entspannung — entsprechend 1,38 Expansionsverhältnis —, während C. Barus erst bei 26 cm diese starke Vermehrung der Tropfenzahl beobachtete. Ich selbst konnte stets oberhalb 21 cm Druckerniedrigung diesen dichteren Nebel konstatieren, aber keine weitere Steigerung bei 26 cm. Auch die außerordentliche Steigerung der Nebeldichte und damit (da bei größerer Anzahl die einzelnen Tröpfchen kleiner sind) den weit größerer Wert des Radius der Beugungsringe, wie sie C. T. R. Wilson beschreibt, habe ich nie wahrnehmen können. Selbst bei Druck-

differenzen von 40 cm und mehr trat bei mir nie ein so dichter Nebel auf, daß das zentrale Feld gefärbt gewesen wäre.<sup>1)</sup> Es mag dies seine Ursache darin gehabt haben, daß Wilson sehr kleine Gefäße benutzte. In solchen ist eine außerordentlich schnelle Entspannung möglich. Dabei können sehr viele Kerne ergriffen werden, während bei langsameren Entspannungen, wie in meinen größeren Gefäßen, die größeren der vorhandenen Kerne rasch wachsen und die kleineren nicht mehr aufkommen lassen, so daß also der resultierende Nebel geringere Dichtigkeit hat. Der Nachteil der kleinen Gefäße ist aber der, daß die Wände schnell zu Niederschlag der entstehenden Kondensation und Verschwinden der Kerne, besonders der Ionen, Gelegenheit geben. Bei den großen (etwa 20 cm Durchmesser) Gefäßen, wie ich sie verwandte, ist der Einfluß der Wände zu vernachlässigen. Der Nachteil der langsameren Entspannungen wird aufgehoben durch die Möglichkeit, sekundäre Erscheinungen zu verfolgen, die sich in kleinen Gefäßen nicht ausbilden können. Meine Untersuchungen erstreckten sich nicht so sehr auf die primäre Ionenkondensation, als vielmehr auf diese sekundären Erscheinungen. Daher waren für mich die großen Gefäße nur von Vorteil.

## II. Versuche über die Entstehung und die Art des Nebels in Wasserdampf.

### 1. Einwirkung eines elektrischen Wechselfeldes.

Den Anlaß zu diesen Versuchen gab eine Bemerkung von Lummer<sup>2)</sup>, wonach ein „elektrischer Nebel“ nicht homogen sei und also auch keine Beugungsringe zeige. Bei der näheren Untersuchung dieser Frage fand ich<sup>3)</sup>, daß zwar bei der ersten

1) Bei den Beugungsfarben in homogenem Nebel lassen sich drei Teile unterscheiden:

I. Die Färbung der Lichtquelle selbst, die aber erst bei sehr dicker Nebelschicht sichtbar wird.

II. Das zentrale Feld, d. h. die Färbung der Umgebung der Lichtquelle bis zum ersten Beugungsringe, das zentrale Feld ist bei größeren Tropfen  $> 9-10 \mu$  weiß, bei kleineren Tropfen farbig.

III. Die Beugungsringe selbst.

2) O. Lummer, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 6. p. 142. 1904.

3) J. Kiessling und E. Barkow, Marburger Sitzungsber. 1904. Nr. 6; Verh. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 7. Nr. 1 u. 2. 1905.

Entspannung der Nebel nicht homogen war, wohl aber bei den folgenden.

Das oben beschriebene Nebelgefäß ruhte auf einer großen Hartgummiplatte zwischen zwei vertikal stehenden Metallplatten. Zur Erzeugung des Wechselfeldes wurden sie mit den Polen eines Induktoriums verbunden. Der Abstand der Platten betrug 21 cm, die Schlagweite des Induktors 12 cm. Als Unterbrecher diente zuerst ein Quecksilberunterbrecher und später ein Wehneltunterbrecher, der in späterer Zeit immer benutzt wurde, weil seine Wirkung in derselben Zeit intensiver war. Prinzipiell dieselbe Anordnung wurde übrigens schon von Robert v. Helmholtz und F. Richarz<sup>1)</sup> bei den Untersuchungen über den Dampfstrahl angewandt, ebenso später auch von Barus.

Nach dem Ingangsetzen des Induktoriums gehen zwischen den Platten und den ihnen zunächst liegenden Teilen des Nebelgefäßes zahlreiche Lichtbüschel über. Im Innern des Beobachtungsgefäßes selbst sind keine Lichterscheinungen wahrnehmbar.

Nachdem die Luft auf diese Weise etwa 10 Sek. elektrisiert worden war, wurde eine Entspannung vorgenommen. Der entstandene Nebel ist irisierend, d. h. wenn man durch ihn gegen eine entfernte Lichtquelle sieht, so tritt ein einige Zeit anhaltender, schneller Wechsel zwischen hauptsächlich roten und grünen Farbentönen ein. Dabei ist der Nebel in stark wirbelnder Bewegung. Allmählich hören die Wirbel und damit auch das Irisieren auf, und es zeigt sich nur die Lichtquelle von einem braunroten Ring umgeben. Diese Erscheinung zeigt deutlich, daß nur in kleinen Partien des Nebels die Tropfen gleiche Größe haben, und jede von diesen zeigt eine besondere Farbe; durch die wirbelnde Bewegung werden sie abwechselnd in die Sehrichtung gebracht und rufen so das Irisieren hervor. Dieser inhomogene Nebel setzte sich verhältnismäßig schnell.

Es blieb aber, nachdem dieser Nebel verschwunden war, noch ein feiner blauer Nebel übrig, der nur in dem Lichtkegel einer Bogenlampe bei sonst verdunkeltem Zimmer sichtbar war. Der blaue Nebel trat hin und wieder auch ohne

1) R. v. Helmholtz u. F. Richarz, Wied. Ann. 40. p. 175 ff. 1890.



jegliche Entspannung auf, besonders dann, wenn die Elektrisierung sehr stark war. Er verschwand auch dann nicht, wenn nach der Entspannung wieder filtrierte Luft zuströmte, und dadurch adiabatische Erwärmung stattfand. Ebenso senkte er sich nicht merklich und war noch sehr lange nach seinem Entstehen vorhanden. Er besteht aus außerordentlich kleinen Tröpfchen, wie man aus seiner geringen Fallgeschwindigkeit, seiner blauen Farbe und aus dem Fehlen von Beugungserscheinungen erkennt; seiner Dichtigkeit nach zu urteilen, müßte er Beugungserscheinungen zeigen, da viel weniger dichte Nebel sie sonst hervorbringen. Auf seine Entstehungsart und seine wahrscheinliche Zusammensetzung werde ich noch zu sprechen kommen.

Jedenfalls hängt mit seiner Bildung die Stärke des nachher bei der Entspannung entstehenden Nebels zusammen; denn wenn vorher der blaue Nebel deutlich zu sehen war, so ist auch der Entspannungsnebel stark, im anderen Falle ist er kaum oder gar nicht wahrnehmbar. Vermutlich ist immer etwas Ähnliches vorhanden, denn sonst läßt sich die Entstehung von Nebel bei geringen Entspannungen unter 15 cm schwer erklären. Nach den Untersuchungen C. T. R. Wilsons und anderer tritt die Kondensation an negativen bez. positiven Ionen nur bei Entspannungen größer als 15 cm bez. 21 cm auf; außerdem nimmt die Kondensationsfähigkeit der Ionen sehr schnell mit der Zeit ab, einige Sekunden genügen schon, sie inaktiv zu machen. Hier jedoch halten sich die Kondensationskerne viele Stunden. Also können es nicht die Ionen in eigentlichem Sinne sein, die hier die Kondensation hervorrufen, sondern höchstens ein sekundäres Erzeugnis der Ionisation. Dafür spricht ferner die Tatsache, daß die Zahl der Kerne auch noch nach dem Aufhören der Elektrisierung einige Sekunden lang zunimmt, während die Ionenzahl rapide abnimmt, wie Rutherford durch Leitfähigkeitsuntersuchungen gezeigt hat. Wenn ich nämlich sofort nach dem Aufhören des Elektrisierens entspannte, so war der entstehende Nebel schwach, wartete ich aber einige Sekunden, so nahm die Dichte des Nebels und die Zahl der Entspannungen, die nötig war, um die Kondensationskerne zu beseitigen, beträchtlich zu und nahm schließlich einen maximalen Wert an. Ganz allmählich

nahm dann die Kernzahl ab, öfter waren aber noch nach etwa 15 Stunden eine größere Anzahl Kerne vorhanden, so daß noch ziemlich kräftiger Nebel auftrat. Um von der erzeugten Kernzahl einen Begriff zu geben, sei angeführt, daß in einem Falle 22 Entspannungen von 7—8 cm nötig waren, um sie sämtlich zu entfernen. Wenn daher auch zweifellos im Wechselfeld Ionen entstehen, wie ich in meiner Dissertation p. 22, 23 des näheren auseinandergesetzt habe, so können diese Ionen doch primär nicht die Kerne der *vorbeschriebenen* Kondensation sein. Bei *stärkeren* Expansionen unmittelbar nach Wirkung des Wechselfeldes werden natürlich auch Ionen primär als Kondensationskerne dienen.

Ist der erste inhomogene Nebel verschwunden, so wird wieder staubfreie Luft zugelassen und von neuem entspannt. Der dann entstehende Nebel ist meistens homogen und zeigt prächtige Beugungsbilder. Ist auch dieser gesunken, so zeigt sich wieder der permanente blaue Nebel, wenn auch schwächer. Die folgenden Entspannungen zeigen im allgemeinen dieselben Erscheinungen, nur sind die Beugungsringe anders gefärbt und kleiner (vgl. weiter unten p. 336), der blaue Nebel zeigt immer abnehmende Intensität und ist zuletzt nicht mehr wahrnehmbar. Schließlich ist der Normalzustand erreicht und das Nebelgefäß zu einem neuen Versuch vorbereitet.

## 2. Einwirkung von Röntgenstrahlen.

Die Wirkung von Röntgenstrahlen auf die Kondensation des Wasserdampfes stellte zuerst F. Richarz<sup>1)</sup> fest. Weitere Untersuchungen liegen vor von C. T. R. Wilson, J. J. Thomson und Barus.

Meine eigenen Versuche über diesen Gegenstand ergaben folgendes: Zwischen dem Nebelgefäß aus Glas und der Röntgenröhre befand sich ein zur Erde abgeleiteter Aluminiumschirm. Das Induktorium hatte eine Schlagweite von etwa 15 cm. Erfolg hatte ich erst bei einer für Wehneltbetrieb konstruierten Röntgenröhre mit verstärkter Antikathode; ich beanspruchte sie bis zur Grenze ihrer Leistungsfähigkeit. Hierdurch gelang

1) F. Richarz, Mitteil. d. Naturw. Ver. Greifswald 1896; Wied. Ann. 59. p. 592—594. 1896.

es mir, schon nach einer halben Minute Strahlungsdauer einen kräftigen Nebel zu erhalten, der deutlich sichtbare, auch objektiv darstellbare Beugungsringe zeigte. Die Größe der Entspannung betrug etwa 8 cm, war also weit geringer als bei Wilson. Ja, dieser sagt sogar ausdrücklich, selbst sehr starke Strahlung beeinflusse nur die Tropfenzahl aber nicht die Größe der Entspannung. Das war also bei meinen Versuchen anders.

Da es sehr unwahrscheinlich ist, daß die Art der Ionen von der Stärke der Strahlung abhängig ist, so sind auch die bei diesen Versuchen wirksamen Kondensationskerne vermutlich nicht Ionen, sondern, entsprechend dem blauen Nebel im vorigen Abschnitt, etwas, das sekundär durch die Ionen entsteht. Der einzige Unterschied würde der sein, daß dort der blaue Nebel sichtbar ist, während hier ein solcher nicht sichtbar ist. Wenn das Wechselfeld so kurze Zeit wirkt, daß der Nebel nur dem bei Röntgenstrahlen entstehenden an Dichte gleich ist, so ist auch dort der blaue Nebel noch nicht sichtbar.

Auch hier ist der bei der ersten Entspannung entstehende Nebel nicht ganz homogen.

### 3. Wirkung von ultraviolettem Licht.

Daß ultraviolettes Licht die Nebelbildung in Wasserdampf begünstige, fanden zuerst Lenard und Wolf.<sup>1)</sup> Sie schrieben aber diese Wirkung einer durch das ultraviolette Licht hervorgerufenen Zerstäubung des Quarzfensters zu, das sie zwischen Lichtquelle und Dampfstrahl bez. Nebelgefäß eingeschaltet hatten. R. v. Helmholtz und F. Richarz bestritten diese Ansicht<sup>2)</sup>, führten als Grund für die Verstärkung der Kondensation die Ionisation der Luft an und zeigten, daß durch ultraviolettes Licht Ozonpapier in Luft gebläut wird. Durch viele Untersuchungen wurde dargetan, daß ultraviolettes Licht wirklich die Luft ionisiere, unter anderen von Lenard selbst und C. T. R. Wilson, welche auch die Kondensationswirkung genau verfolgten.

Die wirksamste Quelle ultravioletter Strahlen ist wohl die Quecksilberbogenlampe aus Quarzglas.

1) P. Lenard u. M. Wolf, Wied. Ann. 37. p. 443—456. 1889.

2) R. v. Helmholtz u. F. Richarz, Wied. Ann. 40. p. 187. 1890.

Das Nebelgefäß  $A$  (Fig. 1) wurde durch eine dreifach tubulierte Glaskugel  $A_1$  wie in Fig. 2, p. 328, ersetzt;  $a$  entspricht dem  $a$  in Fig. 1;  $b$  wurde im vorliegenden Falle nicht gebraucht und war durch einen Gummistopfen verschlossen;  $c$  war durch eine mit Siegelack aufgekittete Quarzlinse  $Q$  bedeckt. Die Quecksilberbogenlampe war etwa 15 cm von  $Q$  entfernt.

Zuerst wurde  $A_1$  in der bekannten Art und Weise staubfrei gemacht und dann ultraviolett bestrahlt. Bei der Entspannung entstand ein außerordentlich dichter, nicht homogener Nebel. Der bei weiteren Entspannungen auftretende Nebel ist homogen und zeigt prächtige Beugungsfarben. Dauert die Belichtung einige Minuten, so entsteht schon ohne Expansion ein dichter, fein bläulich glänzender Nebel, der bei starker Beleuchtung sichtbar ist. Im durchgehenden Lichte waren bei diesem bläulichen Nebel keine Beugungserscheinungen zu sehen; die Tröpfchen sind also wohl zu klein dazu, vielleicht kleiner als Lichtwellen; denn mangelnde Zahl der Tröpfchen kann nicht Ursache des Ausbleibens der Beugungsfarben sein, vielmehr ist die Dichtigkeit bedeutend größer als bei vielen Nebeln, die Beugungsringe hervorrufen, wie der Augenschein zeigt. Der blaue Nebel ist geschichtet. Im allgemeinen sind die etwa 1 mm breiten Schichten senkrecht zu den ultravioletten Strahlen angeordnet. Diese auch schon von C. T. R. Wilson und J. H. Vincent beobachtete Erscheinung wäre noch genauer zu untersuchen, um ihre Entstehung erklären zu können. Der blaue Nebel, der hier entsteht, hat dasselbe Aussehen und wahrscheinlich auch dieselbe Entstehungsursache wie der blaue Nebel, der durch das Wechselfeld entsteht.

Auch hier ist die notwendige Spannungsgröße so gering, daß man nicht Ionen als primäre Kondensationskerne annehmen kann, sondern sekundär durch Ionen gebildete Produkte.

#### 4. Einwirkung elektrischer Spitzenentladung.

Die erste Beobachtung über die Wirkung der Spitzenentladung auf die Kondensation des Wasserdampfes machte R. v. Helmholtz.<sup>1)</sup> Weiter untersucht wurde diese Erschei-

1) R. v. Helmholtz, Wied. Ann. 32. p. 1—19. 1887; Verh. d. Physik. Gesellsch. Berlin 1886. p. 20—21; Naturw. Rundschau 1. p. 69—71. 1886.

nung besonders von R. v. Helmholtz und F. Richarz<sup>1)</sup>, Lemme<sup>2)</sup> und Rebenstorff.<sup>3)</sup> Schon R. v. Helmholtz und F. Richarz hatten nachgewiesen, daß die Wirkung nicht herrühre von Staub oder Metallteilchen, die von der Spitze abgeschleudert würden, sondern daß es sich nur um die Wirkung von Ionen handeln könne. Ferner zeigten sie, daß das wirksame Agens eine gewisse, wenn auch kurze Zeit sein Kondensationsvermögen beibehalte.

C. T. R. Wilsons Untersuchungen hatten folgendes Ergebnis. Wird eine Entspannung vorgenommen, während die Spitzenausströmung noch fort dauert, so ist die für Ionen charakteristische Entspannungsgröße erforderlich, um Nebelbildung hervorzubringen. Wird dagegen erst entspannt, wenn die Spitzenentladung etwas vorher aufgehört hat, so ist die zur Nebelbildung notwendige Druckverminderung viel geringer. Es bilden sich also neue, anders geartete Kerne nach Aufhören der Spitzenentladung.

Meine eigenen Untersuchungen ergaben folgendes. Der Nebel bei der ersten Entspannung war nicht homogen, und erst bei weiteren Entspannungen traten kräftige Beugungsbilder auf. Die notwendige Größe der Entspannung war sehr gering, und die Kondensationskerne waren noch nach mehreren Stunden vorhanden. Dies würde auch wieder ein Beweis dafür sein, daß es nicht primär die Ionen sind, die die Nebelbildung hervorrufen.

Einen blauen Nebel, wie er bei dem Wechselfeld und dem ultravioletten Licht auftritt, konnte ich kaum bemerken. Vermutlich rührt es daher, daß er an seiner Ansammlung durch den elektrischen Wind verhindert wird, der ihn gegen die Wände wirft. Indessen läßt sich wohl die Beobachtung von Lemme, daß im Nebelgefäß ein feiner Nebel übrig bleibt, wenn sich der dichte Nebel gesetzt hat, mit dem blauen Nebel in Zusammenhang bringen.

1) R. v. Helmholtz u. F. Richarz, Wied. Ann. 40. p. 161 bis 203. 1890.

2) W. Lemme, Dissertation Greifswald 1901; Mitt. d. Naturw. Ver. Greifswald 33. 1901.

3) H. Rebenstorff, Physik. Zeitschr. 5. p. 571—574. 1904; Naturw. Rundschau 19. p. 629. 1904.

## 5. Einwirkung des elektrischen Funkens.

Die Anregung zu diesen Versuchen gab eine am Vierwaldstättersee gemachte Beobachtung von Joh. Kiessling,<sup>1)</sup> die er folgendermaßen beschreibt. „Unmittelbar nachdem aus einer auf dem Uri-Rotstock lagernden, nach unten hin scharf begrenzten Gewitterwolke ein sehr hell leuchtender Blitz fast senkrecht zum Seenniveau sich entladen hatte, konnte ein genau der Blitzbahn entsprechender, schmaler grauer Regenstreifen beobachtet werden, der 8–10 Sek. lang sich sehr deutlich von den dunkelvioletten erscheinenden Felswänden abhob.“

Es handelte sich bei den Versuchen darum, diese Erscheinung experimentell nachzumachen und die Bedingungen ihres Auftretens genauer zu untersuchen.

Als Versuchsgefäß diente eine Glaskugel, wie sie Fig. 2 zeigt. Der Tubulus *a* ist mit der Spannungsvorrichtung, die Fig. 1

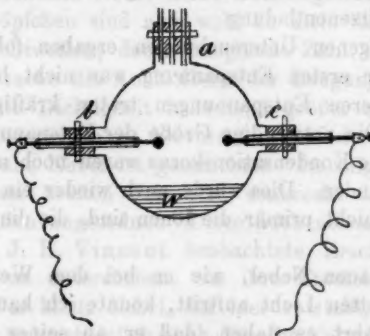


Fig. 2.

zeigt, verbunden. Durch *b* und *c* führen durch Gummistopfen und Glasröhren gut isoliert zwei Drähte, die im Beobachtungsgefäß in 2 cm großen Messingkugeln endigen. Die Kugeln sind mit feinem Musselin oder Fließpapier umhüllt, die mit Wasser getränkt waren, um jegliche Zerstäubung des Metalls auszuschließen. Die beiden Drähte wurden mit den Polen eines Induktoriums von etwa 16 cm Schlagweite verbunden. Der selbsttätige Unterbrecher wurde ausgeschaltet; statt dessen

1) Joh. Kiessling, Marburger Sitzungsber. 1904. Nr. 7.



wurde der Primärstrom durch einen Quecksilberkontakt geschlossen und geöffnet.

Ließ ich dann ohne weiteres einen 10 cm langen Funken in staubfreier Luft zwischen den Kugeln übergehen, so trat keine sichtbare Nebelbildung auf. Das Nebelgefäß wurde durch Bogenlicht hell beleuchtet, so daß jede Spur von Nebel zu erkennen gewesen wäre. Wurde die Luft nachträglich entspannt, so zeigte es sich, daß Kondensationskerne vorhanden waren. Der Nebel war nicht homogen.

Folgender Versuch aber hatte sofortigen Erfolg. Die wieder kernfreie Luft wurde einer so kleinen Entspannung — etwa 4—5 cm Quecksilber — unterworfen, daß dadurch kein Nebel entstehen konnte; gleichzeitig damit ließ ich einen Funken übergehen. Es zeigte sich dann zwischen den Elektroden ein Büschel von feinen Nebelstreifen, die 1—2 Sek. lang sichtbar blieben, bis der durch die Funkenwärme erzeugte Luftstrom sie zerriß. Daß der Nebelstreifen nicht einfach war, wie bei der Kiesslingschen Gewitterbeobachtung, erklärt sich leicht daraus, daß auch der Funke nicht einfach war, sondern neben dem glänzenden Hauptfunken bläuliche, schwache Nebenfunkken zwischen den Elektroden übergingen, wie auch durch direkte Beobachtung des Funkens im Dunkeln zu erkennen war. Für die Nebelbildung wirken sowohl Haupt- als Nebenfunkken. Die Kernbildung durch den Funken ist so kräftig, daß in den Nebelstreifen sich nicht an jedem Kern ein Tropfen bilden kann, wie die Entstehung von Nebel bei weiteren Entspannungen zeigt.

Daß die Funkengase auf die Kondensation einwirken, ist schon längere Zeit bekannt. Der Dampfstrahl zuckt jedesmal auf, wenn ein Funke durch ihn schlägt. Einen ähnlichen Versuch wie den oben beschriebenen, haben, veranlaßt durch eine Bemerkung von W. v. Bezold, Elster und Geitel<sup>1)</sup> gemacht. Sie hatten im wesentlichen dieselbe Versuchsanordnung, nur war die Funkenlänge so klein, daß sie keine Einzelheiten daran erkennen konnten. Sie wollten durch ihren Versuch auch nur zeigen, daß Luft mit Wasserdampf übersättigt sein,

1) J. Elster u. H. Geitel, *Meteorol. Zeitschr.* 12. p. 187—188. 1895; *Beibl.* 19. p. 874. 1895.



und daß die Kondensation aus Übersättigung durch elektrische Vorgänge ausgelöst werden könne. W. v. Bezold hatte nämlich, um einige Erscheinungen bei Gewittern, z. B. die sogenannten Gewitternasen erklären zu können, die Existenz von übersättigtem Wasserdampf auch in der freien Atmosphäre angenommen. Übrigens hatten für Laboratoriumsbedingungen schon R. v. Helmholtz<sup>1)</sup> und F. Richarz<sup>2)</sup> das Bestehen eines solchen labilen Zustandes der Übersättigung und dessen Auslösung durch elektrische Kräfte aus dem Verhalten des Dampfstrahles geschlossen.

Die von Kiessling beobachtete Erscheinung tritt nur dann auf, wenn die staubfreie Luft mit Wasserdampf übersättigt ist und wird außerdem gut sichtbar nur, wenn ein günstiger Hintergrund vorhanden ist, von dem sich der Nebelstreifen deutlich abheben kann. Diese Bedingungen können in der Natur erfüllt sein, wenn durch vorübergehenden Regen der Staub niedergeschlagen ist und die so gereinigte Luft aufsteigt und sich dabei adiabatisch abkühlt. Daß die Luft an Regentagen arm an Staub ist, ist bekannt. Und damit hängt auch die hohe Durchsichtigkeit der Luft an solchen Tagen zusammen.

#### 6. Wirkung von radioaktiven Substanzen.

Da die von den radioaktiven Substanzen ausgehenden Strahlen die Luft zu ionisieren vermögen, so war zu erwarten, daß sie auch die Kondensation von Wasserdampf beeinflussen würden. Hierher gehörende Versuche machten z. B. mit dem Dampfstrahl Lemme<sup>3)</sup> und Schaum.<sup>4)</sup> Wie schon Schaum bei seinen Untersuchungen über den Dampfstrahl bemerkte, ist die Kondensationswirkung sehr schwach, viel schwächer, als man nach der entladenden Fähigkeit erwarten sollte.

Auch meine Versuche im Nebelgefäß ergaben, daß die Verstärkung des Nebels sehr schwach, ja kaum bemerkbar

1) R. v. Helmholtz, Wied. Ann. 27. p. 512. 1886; 32. p. 11. 1887.

2) R. v. Helmholtz u. F. Richarz, Wied. Ann. 40. p. 164, Zeile 5 v. o. 1890; p. 182, Zeile 10 v. u.

3) W. Lemme, Dissertation Greifswald 1901.

4) K. Schaum, Marburger Sitzungsber. 1902. Nr. 8; Zeitschr. f. wissenschaft. Photographie 3. p. 239—241. 1905.

war. Untersucht wurden Radiumbromid (in geschlossener Kapsel, so daß es sich nur um  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen handelte), ein Polonium enthaltender Stab und eine Platte mit Radiotellur. Die Substanzen wurden in das Nebelgefäß gebracht und dann die Luft entspannt. Auch ließ ich das Präparat mehrere Tage im Nebelgefäß und entspannte dann, ohne besseren Erfolg. Auch wenn ich feuchte Luft eine Woche und länger in abgeschlossenen Gefäßen der Strahlung aussetzte und diese Luft in das Nebelgefäß saugte, erhielt ich keine anderen Resultate.

In diesen Fällen ist also offenbar der Dampfstrahl empfindlicher.

#### 7. Versuche mit Ozon.

Wie man sieht, ist die bloße Anwesenheit von Ionen in einem Gase nicht genügend, um so starke Kondensation des Wasserdampfes wie in den Fällen 1, 3, 4, 5 hervorzubringen, sondern es kommt dabei wesentlich auf die Art der Ionen oder auf sekundäre Wirkungen von ihnen an; denn sonst müßten z. B. radioaktive Substanzen kräftiger auf die Nebelbildung einwirken. Es liegt nahe, unter den sekundären Wirkungen an die Ozonbildung zu denken, die bei Spitzenausströmung und Funkenbildung auftritt. Hierbei spielt nach Warburgs Untersuchungen<sup>1)</sup> das ultraviolette Licht, das bei der stillen Entladung auftritt, eine Rolle, wenn auch wohl nicht die primäre.<sup>2)</sup> Unter den angewandten Versuchsbedingungen erzeugt die Quecksilberbogenlampe am meisten Ozon und auch die stärkste Nebelbildung. Es ist bei den oben beschriebenen Versuchen ein Parallelismus zwischen Ozonentstehung und der Stärke der Nebelbildung vorhanden.

Aus diesen Gründen wurden direkt Versuche mit Ozon angestellt. Diese Versuche sind noch nicht abgeschlossen. Ich will daher vorläufig nur folgendes mitteilen. Der blaue Nebel tritt auch bei der Einwirkung fertigen Ozons sehr

1) E. Warburg, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1903. p. 1011—1015.

2) Vgl. F. Richards, Marburger Sitzungsber. Nr. 7 p. 47—53. Juli 1903; K. Klüpfel, Dissertation Marburg 1903. p. 41; Ann. d. Physik 16. p. 578. 1905.

kräftig auf. Hat man in ozonhaltigem Sauerstoff durch einige Entspannungen alle Kerne niedergeschlagen und überläßt dann das Nebelgefäß einige Zeit sich selbst im Dunkeln, so sind wieder zahlreiche Kondensationskerne vorhanden. Starke Belichtung — es muß nicht ultraviolette Licht sein — erhöht die spontane Kernbildung beträchtlich. Durch meine Versuche bin ich zu der Vermutung gelangt, daß hierbei irgendwelche Oxyde des Stickstoffs, dessen letzte Reste nur sehr schwer aus dem Sauerstoff zu entfernen sind, eine wesentliche Rolle spielen. Bestätigt wird diese Vermutung durch Versuche von Hrn. E. Pringal, der im Marburger physikalischen Institut damit beschäftigt ist, meine Untersuchungen fortzuführen. Je mehr man nämlich den benutzten Sauerstoff von Stickstoff, und je mehr man den ozonisierten Sauerstoff von seinen Verunreinigungen durch Stickoxyde befreit, um so mehr nimmt mit zunehmender Reinheit des Ozons die Nebeldichte ab.

#### 8. Untersuchung von Sauerstoff-Stickstoffverbindungen.

Von Wichtigkeit ist es unter diesen Umständen, die Wirksamkeit einiger fertiger Stickoxyde zu untersuchen.

In bezug auf den Dampfstrahl ist dies bereits von R. v. Helmholtz und F. Richarz geschehen; sie fanden, daß die Dämpfe von rauchender Salpetersäure ( $\text{NO}_3\text{H}$  mit  $\text{N}_2\text{O}_5$ ) sehr kräftig, sowie die nitrosen Gase  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_4$  stark wirkten. Folgendes sind die mit meiner Versuchsanordnung gewonnenen Resultate.

Ich löste Natriumnitrit in Wasser; diese Lösung zeigte keine Wirkung. Führt man Schwefelsäure zu, so entwickelten sich die rotbraunen Dämpfe. Der Nebel, der bei einer Entspannung entstand, war dichter als normal durch die spontane Ionisation der Luft, aber nicht besonders stark. Um besser die Verhältnisse überblicken zu können, entwickelte ich die braunen Dämpfe von Stickstoffdi- bez. -tetroxyd nicht im Nebelgefäß selbst, sondern gesondert in einer Kugelflasche. Von dort konnten sie dann leicht in das Nebelgefäß gebracht werden. Zuerst wurde eine Anzahl Entspannungen vorgenommen, die starke Nebel gaben, bis eine braune Färbung im Nebelgefäß kaum noch wahrzunehmen war. Reste von  $\text{NO}_2$  bez.  $\text{N}_2\text{O}_4$  werden aber doch noch vorhanden gewesen sein.

Es war anzunehmen, daß die Nebeldichte wachsen würde, wenn den Nebelkernen Zeit bliebe, sich anzusammeln. Dies zeigte sich in der Tat. Der Nebel ist nicht homogen; es treten immer Tropfen von zweierlei Größe auf. Da verschiedene große Tropfen auch verschieden schnell fallen, so kann man die beiden Tropfenarten nacheinander beobachten. Die kleineren Tropfen zeigen etwa doppelt so große Beugungsringe wie die größeren.

Wird das Nebelgefäß mit Bogenlicht fortgesetzt belichtet, so werden die zuerst wenigen Tröpfchen immer zahlreicher. Bei einer Entspannung ist der jetzt entstehende Nebel außerordentlich dicht und nicht homogen. Er zeigt oft irisierende Färbungen. Zu dieser starken Vermehrung des Nebels ist übrigens nur äußerst wenig  $N_2O_4$  notwendig. Bei einem Versuche hatte ich das Nebelgefäß mit dicken rotbraunen  $N_2O_4$ -Dämpfen gefüllt. Ich nahm dann im Dunkeln eine Anzahl Entspannungen vor von etwa  $\frac{1}{3}$  Atmosphäre und größer. Die abgesaugte Luft wurde natürlich jedesmal durch filtrierte Luft ersetzt. Nachdem ich dies 24mal wiederholt hatte, belichtete ich 5 Min. und entspannte wieder. Der entstehende Nebel war äußerst dicht. Nach fünf Exhaustionen sind die Kerne wieder beseitigt. Ich belichtete wieder 5 Min. und fand wieder sehr dichten Nebel. Dies wiederholte ich noch oft. Nach der 65. Entspannung belichtete ich 5 Min. und fand einen Nebel, dessen Dichtigkeit kaum geringer war als bei früheren Belichtungen. Ich überließ dann das Gas etwa 20 Stunden sich selbst am Fenster, also dem Tageslicht ausgesetzt. Durch einige Expansionen wurden die Kerne beseitigt und das Gas wieder 5 Min. dem Bogenlicht ausgesetzt. Bei einer Entspannung trat sehr dichter Nebel auf, wenn auch seine Dichte geringer war als am vorhergehenden Tage. Damit wurde dieser Versuch abgebrochen. Wenn man jede Entspannung zu  $\frac{1}{3}$  Atmosphäre annimmt, so wären zuletzt nur noch etwa  $(\frac{2}{3})^{70}$  des ursprünglichen  $N_2O_4$  vorhanden, und diese äußerst geringe Menge genügte, um bei Belichtung noch kräftige Wirkung zu geben.

Die zur Nebelbildung notwendige Entspannung braucht übrigens nicht so groß zu sein, wie bei dem obigen Versuch; es genügen vielmehr schon ganz geringe Expansionen.

Wir haben hier eine weitgehende Analogie zu der Wirkung des Ozons mit Spuren von Stickstoff oder nitrosen Gasen. Hier wie dort haben wir eine spontane Kernbildung, sowie bei starker Belichtung eine Vermehrung der Kernzahl. Zu letzterem ist nur eine sehr geringe anfängliche  $N_2O_4$ - bez.  $O_3$ -Menge (mit Stickstoff oder nitrosen Gasen verunreinigt) nötig.

### 9. Untersuchung von Wasserstoffsuperoxyd.

Eine andere Verbindung, die sich in dem Luft- bez. Sauerstoff-Ozon-Wasserdampfgemisch unter Umständen bilden könnte, ist das Wasserstoffsuperoxyd. Es ist deshalb erforderlich, auch dieses zu untersuchen. Es ergab sich, daß sich selbst überlassen Wasserstoffsuperoxyd die Nebelbildung nicht vermehrt. Für das Dampfstrahlphänomen haben bereits R. v. Helmholtz und F. Richarz<sup>1)</sup> dasselbe Resultat erhalten. Aitken fand, daß durch Sonnenlicht zersetzter  $H_2O_2$ -Dampf recht kräftige Nebelbildung bei der Entspannung hervorrief, und die entstandenen Kerne langen Bestand hatten. Diesen Versuch konnte ich bestätigen. Es wirkt aber nur sehr intensives Licht, wie Sonnenlicht, in diesem Sinn. Um ultraviolettes Licht handelt es sich hierbei nicht; denn die Strahlen mußten die Wände des Glasballons passieren. Mit der elektrischen Bogenlampe konnte ich keinen Nebel erhalten. Ob diese Belichtung des  $H_2O_2$ -Dampfes durch Sonnenlicht auch elektrische Leitfähigkeit hervorruft, wäre noch zu untersuchen.<sup>2)</sup>

### III. Erklärung der verschiedenen Formen des Nebels.

#### 1. Homogener und inhomogener Nebel.

Wir haben einen Nebel nach der Kiesslingschen Definition „homogen“ genannt, wenn alle Tropfen so weit von derselben Größe sind, daß sie farbige Beugungsringe erkennen lassen. In den vorhergehenden Versuchen zeigte sich stets, daß sehr starke Nebel, wie sie bei der ersten Entspannung nach kräftigen Einwirkungen auftraten, auch inhomogen waren. Dies erklärt sich folgendermaßen.

1) R. v. Helmholtz u. F. Richarz, Wied. Ann. 40. p. 161 bis 203. 1890.

2) Vgl. auch d'Arcy, Phil. Mag. (6) 3. p. 42—52. 1902.

Ob ein Nebel homogen wird, hängt, wie man sofort sieht, davon ab, ob die Kondensationskerne gleichartig und gleichmäßig verteilt sind, so daß der Bereich, aus dem sie den Wasserdampf an sich reißen, für jeden gleich groß ist. Wenn wenig Kerne vorhanden sind, so werden die Tropfen verhältnismäßig groß, weil ihr Kondensationsbereich groß ist. Kleine Unterschiede des letzteren haben dann hierbei wenig Einfluß auf die Tropfengröße. Bei größerer Zahl der Kerne werden erstens die einzelnen Tropfen kleiner werden, zweitens werden sie nicht mehr alle gleich groß werden, da hier die Verteilung, die doch nie ganz regelmäßig ist, einen bedeutend größeren relativen Einfluß auf den Kondensationsbereich hat und damit auch auf den Tropfenradius. Der so entstandene Unterschied in der Tropfengröße wird seinen Einfluß auf das Beugungsbild dahin äußern, daß die von den einzelnen Tropfen erzeugten Beugungsbilder nicht mehr genau aufeinander fallen. Die Folge ist, daß das Beugungsbild an Schärfe verliert, seine Farbenreinheit beträchtlich abnimmt und äußersten Falles gänzlich verschwindet. Solche Nebel sind inhomogen. Wir sehen also, daß auf diese Weise zu erklären ist, weshalb gerade sehr starke Nebel auch inhomogen sind.

Eine Zwischenstufe sind die im vorhergehenden als „irisierende“ bezeichneten Nebel, die in kleinen Gebieten Färbungen zeigen, aber keine Ringe. Bei ihnen kann man annehmen, daß in kleinen Gebieten die annähernd gleichen Ursachen eine annähernd gleiche Verteilung der Kerne, damit homogene Nebel und wenigstens schwache Beugungsfarben hin und wieder erzeugen. Da sich diese gefärbten Wolken infolge von Luftströmungen bewegen, entsteht der Eindruck des Irisierens.

Bei einem dichten nicht homogenen Nebel wird durch erstmalige Expansion, die eventuell wiederholt werden muß, eine große Zahl der Kerne in den sich setzenden Tröpfchen niedergeschlagen. Für folgende Kondensationen ist eine geringere, aber immer noch erhebliche Anzahl von Kernen übrig geblieben, oder nachträglich wieder neu gebildet worden (letzteres mehrfach bei den vorhergehenden Versuchen). Nach den obigen Überlegungen ist daher bei den folgenden Kondensationen Homogenität des Nebels zu erwarten und in der Tat, wie beschrieben, gefunden. Zuerst sind dann die Tröpfchen,



wegen ihrer immer noch großen Zahl, relativ klein und geben daher weite Beugungsringe mit prächtigen Färbungen. Bei den folgenden Expansionen sind die noch übrig gebliebenen Kerne immer weniger zahlreich, die an ihnen niedergeschlagenen Tröpfchen wegen des größeren ihnen zur Verfügung stehenden Kondensationsbereiches größer, die Beugungsringe immer kleiner und weniger intensiv, alles wie beobachtet (vgl. z. B. oben p. 324).

## 2. Erklärungsmöglichkeiten der Entstehung des blauen Nebels.

Ein ohne Expansion sichtbarer blauer Nebel entsteht bei Einwirkung eines Wechselfeldes, von ultravioletttem Licht und von Ozon bei Gegenwart von Stickstoff oder von nitrosen Gasen. Er ist nicht identisch mit den Ionentröpfchen, die an und für sich unsichtbar sind und erst bei 4—8facher Übersättigung wachsen, sondern muß etwas anderes sein, da er spontan in gesättigtem, ja in ungesättigtem Wasserdampf entsteht. Daß indessen die Ionentröpfchen bei seiner Entstehung einen Anteil haben, ist denkbar. Die eine Erklärungsmöglichkeit seiner Entstehung wäre die folgende.

Wie schon auseinandergesetzt, bildet jedes Ion ein Wassertröpfchen um sich, dessen Radius  $r = 1 : (3,2 \cdot 10^7)$  cm ist. Die ungleichnamig geladenen ziehen sich gegenseitig an. Im einfachsten Fall können ein positives und ein negatives Ionentröpfchen sich nähern und schließlich miteinander verschmelzen.<sup>1)</sup> Es werden dann weiterhin auch Vereinigungen von einer größeren Anzahl zustande kommen. Der mittlere Tropfenradius wird einen Wert haben, der einem Gleichgewichtszustand entspricht und von der Stärke der Ionisation und der Menge des vorhandenen Wasserdampfes abhängen wird; denn je mehr Ionentröpfchen vorhanden sind, desto größere Komplexe von ihnen werden sich dann bilden können. Diese so entstandenen Tropfen sind elektrisch neutral und werden infolgedessen leichter verdampfen. Wir werden also in dem sich selbst überlassenen Dampf eine große Anzahl feiner Wassertropfen bekommen, deren meiste kleiner als jene Grenze

1) Vgl. F. Richarz, Zur Erklärung neutraler Tropfen; Marburger Sitzungsber. 1905. Nr. 3.



sind, weil sie nach der gegenseitigen Neutralisierung wieder verdampfen. Sollen dagegen weiterhin diese Tropfen durch Übersättigung bei einer Entspannung wachsen, so muß diese sehr groß sein, wahrscheinlich größer als bei Ionentröpfchen; denn ihnen fehlt die elektrische Ladung, die die Dampfspannung herabsetzt, und dies wird nicht aufgehoben durch den größeren Tropfenradius. Solche kleine Tropfen, die ungeladen sind und etwa 8fache Übersättigung zum Wachstum erfordern, hat C. T. R. Wilson und Barus tatsächlich gefunden. Wenn die erste Ionisation sehr stark ist, so könnte die mittlere Größe der ursprünglichen, durch Vereinigung von Ionentröpfchen entstehenden neutralen Tropfen größer werden und vielleicht die Tropfengröße des blauen Nebels erreichen. Diese Tropfen können aber nicht stabil sein, da sie aus reinem Wasser bestehen, ungeladen sind, und infolge ihrer größeren Dampfspannung rasch wieder verdampfen würden. Zur Erklärung der Permanenz des blauen Nebels muß daher eine andere Erklärung herangezogen werden.

Bei kräftiger Ionisation werden nicht alle Atomionen Gelegenheit haben, sich mit einer Wasserhülle zu umgeben, sondern sie werden sich, wenn verschiedene Gase vorhanden sind, möglicherweise zu irgendwelchen chemischen Verbindungen vereinigen. Diese können sich dann in den Wassertröpfchen lösen und so deren Dampfspannung vermindern, so daß sie weiter wachsen können, unter günstigen Bedingungen, bis sie im Bereich der Sichtbarkeit liegen. Wenn die Tropfengröße von der Größe der Lichtwellen des blauen Lichtes ist, so werden wir einen blau erscheinenden feinen Nebel sehen, wie er oben beschrieben ist. Begünstigt wird dieser Vorgang, wenn sich chemische Verbindungen besonders leicht bilden können. Dieser Fall wird z. B. eintreten, wenn Sauerstoff ionisiert wird. Haben wir freie Sauerstoffionen, so wird ein Teil von ihnen zur Ozonbildung beitragen, ein anderer kann chemische Verbindungen eingehen. Daß Sauerstoff bei der Bildung des blauen Nebels eine wesentliche Rolle spielt, geht daraus hervor, daß er z. B. in reinem Wasserstoff nicht entsteht, wie C. T. R. Wilson und Vincent gezeigt haben. Auch in reinem Wasserdampf, in Abwesenheit von anderen Gasen, tritt der blaue Nebel nicht auf. Ebenso bilden sich bei

Spitzenentladung in Wasserstoff keine Kerne, die bei *geringen* Expansionen wachsen können. Dagegen war in allen oben beschriebenen Beobachtungen des blauen Nebels Luft oder Sauerstoff vorhanden.

Die Tröpfchen des blauen Nebels werden zu ihrem Entstehen aus den primären Ionen Zeit gebrauchen. Im Einklang hiermit steht die Erscheinung, die ich bei der Nebelbildung durch Wechselfeldwirkung beobachtete (vgl. oben p. 323).

Von den elektrischen Eigenschaften der Tröpfchen des blauen Nebels wird sich folgendes vermuten lassen. Ein großer Teil wird ungeladen sein, ein anderer positiv oder negativ. Die Zahl der geladenen Tropfen wird nach dem Abstellen des Ionisators rasch abnehmen. Dies sind alles Erscheinungen, wie sie Vincent tatsächlich gefunden hat.

### 3. Versuche und Erörterungen über die Zusammensetzung des blauen Nebels.

Nach obigem muß in den Tropfen des blauen Nebels eine Substanz gelöst sein, die sie stabil macht. Jede Substanz, die den Dampfdruck genügend herabsetzt, auch ein gelöstes Gas, leistet das Verlangte. In unseren Fällen können diese Stoffe Stickoxyde oder Wasserstoffsuperoxyd sein. C. T. R. Wilson vermutete als gelöste Substanz das Wasserstoffsuperoxyd. Vincent glaubte diese Auffassung als unhaltbar nachgewiesen zu haben. Er leitete nämlich die mit dem blauen Nebel geschwängerte Luft in einen Messingkasten, der eine photographische Platte enthielt. Bei der Entwicklung zeigte sich keine Spur von Wirkung auf der Platte, während  $\text{H}_2\text{O}_2$  recht kräftig die photographische Platte schwärzt. Ozon war vorhanden, wie die Bläuung von Jodkaliumstärke bewies. Dieser Versuch ist jedoch nicht einwandfrei; denn wie K. Schaum und W. Braun<sup>1)</sup> nachgewiesen haben, gibt  $\text{H}_2\text{O}_2$  Solarisation (Umkehr), kann also scheinbar unwirksam sein; und die Wirkung von  $\text{O}_3$  auf die photographische Platte hängt von der Plattensorte ab.

1) K. Schaum u. W. Braun, Physik. Zeitschr. 6. p. 73—74. 1905; Marburger Sitzungsber. Jan. 1905.

Ich versuchte nun, auf eine andere Art zu kontrollieren, ob  $\text{H}_2\text{O}_2$  in den Tröpfchen vorhanden sei. Löst man etwas Titandioxyd in verdünnter Schwefelsäure und setzt eine Spur von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu, so tritt eine kräftige Gelbfärbung der Lösung auf. Diese Reaktion ist außerordentlich empfindlich.<sup>1)</sup> Die Versuchsanordnung war die folgende: Durch den Tubulus *b* (Fig. 2) führte eine Glasröhre mit einem Wattefilter, durch das die atmosphärische Luft eintrat. Der Tubulus *a* war durch einen Gummistopfen verschlossen; durch seine Bohrung führte eine Glasröhre sofort in eine Waschflasche, die Titanschwefelsäure enthielt. Durch dieses System wurde mit Hilfe einer Wasserstrahlluftpumpe die Luft langsam hindurchgesaugt. Die Luftmenge wurde an einer Gasuhr gemessen. Der Luftstrom wurde durch ein mit Watte dicht gestopft, enges Glasrohr hindurchgesaugt und dadurch so verlangsamt, daß stündlich nur 10–15 Liter Luft hindurchgingen.

Durch genügend langes Stehen wurde die Luft staubfrei. Dann wurde sie durch ein Quarzfenster *Q*, das den Tubulus *c* verschloß, mit der Quecksilberbogenlampe bestrahlt, so daß sich der spontane blaue Nebel kräftig entwickeln konnte. Dann wurde bei fortdauernder Strahlung die Luft hindurchgeleitet, öfter auch die Lampe aus äußeren Gründen für einige Minuten ausgeschaltet und wieder eingeschaltet etc. Bei einem Versuch dauerte die Gesamtstrahlungszeit 305 Min., und die durch geleitete Luft betrug 134 Liter.

Um die Reaktion möglichst empfindlich zu machen, füllte ich ein hohes, schmales Reagensglas mit Titandioxydlösung; dann brauchte ich nur wenige ccm Lösung, während die durchperlte Schicht doch ziemlich hoch war. Das Reagens zeigte keine bemerkbare Gelbfärbung. Die zur Erklärung des blauen Nebels in seinem Tröpfchen anzunehmende Substanz scheint also nicht  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu sein.

Dagegen halte ich es nach den oben auf p. 332 bis 334 angeführten Versuchen und Überlegungen für höchstwahrscheinlich, daß jene Substanz eine Stickstoff-Sauerstoffver-

1) F. Richarz u. K. Lönnes, Zeitschr. f. physik. Chemie 20. p. 147. 1896; W. Staedel, Zeitschr. f. angew. Chemie 15. p. 642. 1902.

bindung ist. Die Wirksamkeit des  $O_3$  tritt immer nur ein, wenn Anwesenheit von Stickstoff, bez. Stickoxyden nicht völlig ausgeschlossen ist. Von den nitrosen Gasen zeigte ich oben, daß sie spontan Kerne bilden, die bei sehr geringer Expansion starke, dichte Nebelbildung hervorrufen. Von rauchender Salpetersäure haben bereits R. v. Helmholtz und F. Richarz mit dem Dampfstrahl nachgewiesen, daß sie kräftige Kondensation hervorrufft. Das dampfförmige Anhydrid  $N_2O_5$  wird in der Tat kräftig hygroskopisch sein, wie auch schon R. v. Helmholtz für die minimalen Mengen von  $SO_4H_2$ -Dämpfen nachwies, die in einem Luftstrom enthalten sind, der über Schwefelsäure gestrichen ist. Alle Beobachtungen würden sich also vollkommen erklären lassen, wenn niedere Oxydationsstufen des Stickstoffs als Grund der schwächeren Kondensation angesehen werden; durch Ozon oder Belichtung erzeugte höhere und noch stärker hygroskopische Oxyde als Ursache der sehr starken Kondensation. Wie erwähnt, wird dies von Hrn. Pringal weiter untersucht.

#### IV. Untersuchung von anderen Dämpfen und Gasen.

##### 1. Benzol im Wasserstoff.

Bei allen bisherigen Versuchen war Sauerstoff vorhanden. Wie wir gesehen haben, spielt er bei der Nebelbildung eine große Rolle. Deshalb war es interessant, sauerstofffreie Gase und Dämpfe zu untersuchen.

Ich nahm Benzoldämpfe in Wasserstoff. Die Versuchsanordnung war dieselbe wie früher. Der Wasserstoff wurde einer Stahlbombe entnommen; er passierte zuerst eine Woulffsche Flasche mit Kaliumpermanganat, um etwa vorhandene organische Stoffe zu entfernen, dann eine Waschflasche mit Kalilauge, um Kohlensäure zu beseitigen, dann zwei Waschflaschen mit Pyrogallussäure zur Absorption des Sauerstoffs, und zwecks Trocknung eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure, ein U-Rohr mit Chlorcalcium und zwei U-Röhren mit Phosphorpentoxyd. Im Nebelgefäß befand sich am Boden eine Schicht reinen Benzols. Zuerst machte ich eine größere Anzahl von Entspannungen, um die im Nebelgefäß noch vorhandene Luft zu entfernen. Es zeigte sich, daß man in Benzoldämpfen

nur sehr schwer Nebel erhalten kann. Es entstehen nur sehr wenige große Tropfen, die wegen ihrer geringen Anzahl keine Beugungsfarben zeigen. Erst bei sehr starken Entspannungen (etwa 40 cm Quecksilbersäule) zeigt sich ein etwas stärkerer Nebel, der kleine Beugungsringe erkennen läßt.

Ließ ich das elektrische Wechselfeld wie p. 322 längere Zeit, bis 11 Min., einwirken, so ergab sich keine verstärkte Nebelbildung. Auch Röntgenstrahlen wirkten nicht auf die Kondensation ein. Ebenso wenig Erfolg hatte eine 15 Min. lange Bestrahlung mit ultravioletttem Licht der Quecksilberbogenlampe durch die Quarzlinse Q, Fig. 2 (an Stelle des Tubulus c). Benzol in Wasserstoff vermag sich also nicht an Ionen zu kondensieren; denn daß Ionen in Wasserstoff z. B. durch Röntgenstrahlen entstehen, ist ja nachgewiesen.

## 2. Schwefelkohlenstoff in Wasserstoff.

Weitere Versuche ähnlicher Art machte ich mit reinem Schwefelkohlenstoff in einer Wasserstoffatmosphäre.

Es zeigte sich, daß die Versuche nur im Dunkeln angestellt werden dürfen, da sich im Lichte zahlreiche Kondensationskerne bilden. Das zur Beobachtung der Beugungsringe dienende, 4,5 m entfernte Gasglühlicht ist zu schwach, um erhebliche Mengen von Kernen liefern zu können. Bogenlicht wirkt sehr stark ein. Schon eine Belichtungsdauer von etwa 15 Sek. genügt, um soviel Kerne zu erzeugen, daß sieben Entspannungen von etwa 28 cm Quecksilber nötig sind, sie wieder zu entfernen. Die Kerne ordnen sich so an, daß die größten sich unten im Gefäß befinden und die kleineren im oberen Teile. Bei kleinen Entspannungen bildet sich deshalb auch nur im untersten Teil des Gefäßes eine dünne Nebelschicht aus, und erst bei stärkeren Expansionen wird der ganze Raum mit Nebel erfüllt. Aus diesem Grunde wurden auch die Entspannungen so groß gewählt. Die wirksamen Strahlen sind hier die sichtbaren Lichtstrahlen; denn das Bogenlicht geht zuerst durch die dicken Kondensorlinsen, durch das Kühlwasser und durch die Wand des Nebelgefäßes, und hierbei werden die ultravioletten sowie die ultraroten Strahlen absorbiert. Entsprechende Versuche mit der Quecksilberbogenlampe zeigten dasselbe, denn eine zwischen das Quarzfenster

des Nebelgefäßes und die Lichtquelle geschaltete Glasscheibe, die die für Luft und Wasserdampf wirksamen Strahlen abschneidet, schwächt hier die Wirkung nur sehr wenig.

Die von Schaum<sup>1)</sup> gefundene Wirkung des Schwefelkohlenstoffs auf den Dampfstrahl ist nach diesen Versuchen wahrscheinlich nicht bloß eine rein thermische, sondern auch wesentlich beeinflußt durch die Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs im Licht.

Röntgenstrahlen wirken hier kräftig auf die Nebelbildung ein. Nach einer 10 Min. langen Strahlung gehörten zehn Entspannungen von ca. 28 cm dazu, sämtliche Kerne wieder zu beseitigen.

Auffallend ist, daß das elektrische Wechselfeld hier keine Wirkung ausübt, selbst nach 10 Min. langer Dauer. Bemerkenswert ist, daß zwischen den mit dem Induktorium verbundenen Platten und den nächstgelegenen Kugelkalotten des Nebelgefäßes keine Entladungen übergehen, wie es bei den früheren Versuchen mit Luft und Wasser der Fall war (p. 322). Wahrscheinlich wurde bei jenen die dünne Wasserschicht, die das Nebelgefäß innen bedeckt, influenziert, und deswegen entstehen zwischen Platten und Nebelgefäß so starke Spannungen, daß dadurch die Lichtbüschel hervorgerufen werden. Bei Schwefelkohlenstoff bleibt diese Erscheinung aus, weil er ein Nichtleiter ist.

Auch hier halten sich die Kerne sehr lange, wie in den früher beschriebenen Versuchen. Das Nebelgefäß wurde 5 Min. lang belichtet und dann im Dunkeln sich selbst überlassen. Nach 15 Stunden waren fünf Entspannungen nötig, um die noch vorhandenen Kerne zu beseitigen.

Der im Schwefelkohlenstoff entstehende Nebel zeigt lange nicht die prächtigen Farben des Wassernebels. Die Beugungsringe haben nie die Größe, daß sie die gefärbten zentralen Felder zeigen (p. 321, Anmerk.).

Der bei der ersten Entspannung auftretende Nebel ist auch hier nicht immer vollkommen homogen. Die Tröpfchen fallen auch bedeutend schneller, als die gleich großen Wasser-

1) K. Schaum, Marb. Sitzungsber. 1902. Nr. 8.



tröpfchen in Luft, da die innere Reibung in Wasserstoff geringer ist.

Die Frage, ob auch hier die Ionen die Kernbildner sind, läßt sich zurzeit noch nicht mit voller Sicherheit beantworten. Wahrscheinlich ist es ja, aber dann kann man schwer erklären, warum das elektrische Wechselfeld ganz unwirksam ist. Hierüber können erst Leitfähigkeitsuntersuchungen und etwaige Analogien bei anderen Dämpfen von ähnlicher Zusammensetzung Aufschluß geben.

---

Während der Drucklegung meiner Dissertation erhielt ich Kenntnis von einer soeben erschienenen Arbeit K. Przibrams.<sup>1)</sup> Er benutzt dieselbe Versuchsanordnung wie C. T. R. Wilson und auch Expansionsräume derselben Größe wie dieser; sie sind also auch zu klein, um alle bei der Nebelbildung auftretenden Erscheinungen beobachten zu können (vgl. p. 321). Es beruht ferner auf Irrtum, wenn er angibt, zuerst J. Campanile und di Ciommo<sup>2)</sup> hätten im Jahre 1903 andere Dämpfe als Wasserdampf in bezug auf Kondensationsauslösung untersucht. Vielmehr haben schon R. v. Helmholtz und F. Richarz<sup>3)</sup> Dampfstrahlen von Alkohol, Ameisensäure, Essigsäure und Anilindämpfen untersucht. Przibrams geringe Expansionsgröße für Schwefelkohlenstoff rührt höchstwahrscheinlich davon her, daß das Nebelgefäß nicht vor Licht geschützt war.

Sehr wichtig ist aber das Hauptresultat der Arbeit von Przibram, daß die Dämpfe der Alkohole sich leichter auf die positiven Ionen niederschlagen als auf die negativen, anders als bei Wasserdampf.

Von besonderem Interesse ist auch Przibrams Berechnung der Übersättigung für Ionenkondensation und für kern-

---

1) K. Przibram, Sitzungsber. der k. Akad. der Wissensch. zu Wien, Math.-Nat. Klasse. p. 33—38. 1906. Kürzlich ist eine neuere Arbeit von ihm unter demselben Titel erschienen in der Adolf Lieben-Festschrift, p. 170—175. 1906.

2) J. Campanile u. di Ciommo, Physik. Zeitschr. 4. p. 648 bis 651. 1903.

3) R. v. Helmholtz u. F. Richarz, Wied. Ann. 40. p. 161—203. 1890



lose Nebelgrenze bei verschiedenen Dämpfen. Die Werte finden sich aus den Formeln von F. Richarz für  $k$  eines Gasgemisches<sup>1)</sup>, und ergeben für verschiedene Dämpfe bemerkenswerterweise sehr verschiedene Werte.

Auch Przibram kommt zu dem Schluß, daß man bei der Erklärung der Kondensation nicht ausschließlich die physikalischen Eigenschaften der Gasionen zu berücksichtigen habe, wie es auch aus meinen Resultaten zu schließen ist.

Marburg i. H., Physikalisches Institut, März 1906.

1) F. Richarz, Ann. d. Phys. 19. p. 639—642. 1906.

(Eingegangen 17. April 1907.)

# 11. Die Diffusion von Metallen in Quecksilber; von Max von Wogau.

(Auszug aus der Freiburger Inaugural-Dissertation.)

## Einleitung.

§ 1. Die Diffusion von Metallen in Quecksilber ist deshalb von besonderem Interesse, weil die Metalle in Quecksilberlösung einatomig<sup>1)</sup> sind, und daher eine Diffusion von Metallatomen stattfindet. G. Meyer<sup>2)</sup> hat die Diffusionskonstanten von Zn, Cd, Pb in Hg ermittelt, indem er die untere Grundfläche eines ca. 1 cm hohen Zylinders der Amalgame dieser Metalle durch Extrahieren mit  $H_2SO_4$  bez.  $HNO_3$  dauernd auf der Konzentration 0 erhielt, und die Abnahme der Konzentration an der oberen Fläche aus dem elektromotorischen Verhalten derselben bestimmte.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es, Diffusionskonstanten von Metallen in Hg nach derselben Methode zu bestimmen, die Graham bei der Bestimmung der Diffusionskonstanten von Salzen in Lösungsmitteln benutzt hat. Dieser Forscher und viele seiner Nachfolger schichteten eine konzentrierte Salzlösung und Wasser mittels einer Pipette übereinander, und trennten nach geschehener Diffusion die Salzlösung in verschiedene Schichten durch Abheben mittels einer Pipette oder eines Hebers, oder durch stufenweises Ablassen durch einen Hahn am unteren Ende der Flüssigkeitssäule. Ein solches Verfahren ist für verdünnte Amalgame und Hg wegen der Schwierigkeiten, welche der geringe Unterschied der spezifischen Gewichte dem Übereinanderschichten mit scharfer Grenzfläche entgegengesetzt, nicht anwendbar. Wohl aber kann man durch den im folgenden beschriebenen Apparat Amalgam und Hg mit scharfer Trennungsfläche übereinanderschichten und nach Vollendung des Versuches die Hg-Säule

1) G. Meyer, Zeitschr. f. physik. Chemie 7. p. 477. 1891.

2) G. Meyer, Wied. Ann. 61. p. 225. 1897.

in einzelne Teile zerlegen. Die Diffusionsversuche wurden sowohl bei der konstanten Temperatur der Wasserleitung, wie auch bei der von siedendem Wasser ausgeführt.

#### Apparatur.

§ 2. Der zu den Diffusionsversuchen benutzte Apparat ist in Fig. 1 dargestellt. In dem aus Eisenblechstreifen konstruierten Gestell *g* sind die planparallelen Spiegelglasplatten *a*, 1—8, *b* in horizontaler Lage übereinandergeschichtet. Dieselben sind 7 cm im Quadrat groß und 0,624 cm dick. Sämtliche Platten sind wie auf der Zeichnung numeriert und werden stets in derselben Reihenfolge übereinander in das

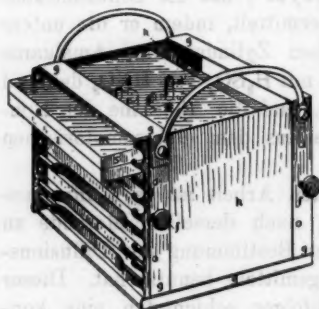


Fig. 1.

Gestell *g* geschoben. Die sich entsprechenden horizontalen Plattenflächen *m* sind so sorgfältig aufeinandergeschliffen und poliert, daß sie nach dem Aufeinanderpressen durch Luftdruck aneinander haften. Die Seitenflächen *s* der Platten bilden mit den horizontalen Flächen *m* einen scharfen rechten Winkel und sind ebenfalls sorgfältig poliert. Die Platten 1—8 sind in der Mitte mit kreisrunden, 2 cm im Durch-

messer haltenden Durchbohrungen *c* versehen, welche senkrecht zur Oberfläche stehen, und nach Übereinanderschichten der Platten, eine acht Schichten durchsetzende, durch die Platten *a* und *b* geschlossene, zylindrische Röhre bilden. In dieser Stellung werden die Platten festgehalten durch Einschrauben in das Gestell *g*, in welchem die zwei Stahlplatten *h* lose stehen und vermittelst der Schrauben *f* fest an die Glasplatten gedrückt werden. Die Federn *i* dienen dazu, die Glasplatten gegen die Rückwand des Gestells zu pressen.

Die auf der Zeichnung (Figg. 1 und 2) mit den kleinen Bohrungen *d* und *d'* vom Durchmesser 2,5 mm versehenen Platten *a* und 1 gelangen bloß in den Versuchen bei hoher

Temperatur zur Anwendung. Für die Versuche bei tiefer Temperatur werden dieselben durch solche ohne die Bohrungen  $d$  und  $d'$  ersetzt.

Das System von Glasplatten mit seinem eisernen Rahmen ist erschütterungsfrei auf einem im Betonboden des Erdgeschosses mit Zement eingekitteten Sandstein  $A$  (Fig. 2) aufgestellt, welcher gleichzeitig einen Thermostaten trägt. Auf dem Sandstein  $A$  befestigt ist die runde Eisenplatte  $B$  vom

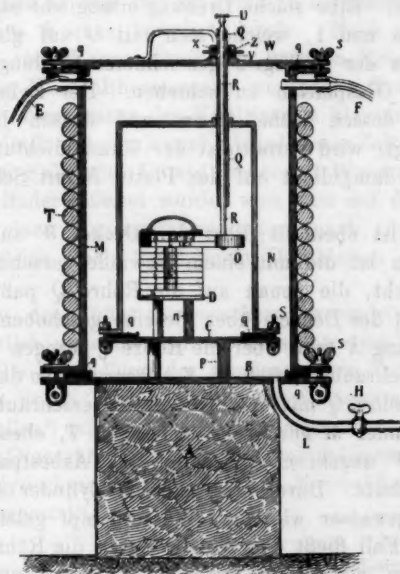


Fig. 2.

Durchmesser 41 cm. Auf dieser ist mit drei eisernen, 4 cm hohen Stützen  $p$  die runde Eisenplatte  $C$  vom Durchmesser 28 cm befestigt, auf dieser wiederum mit drei eisernen, 4 cm hohen Stäbchen  $n$ , die viereckige, 9 cm im Quadrat messende Eisenplatte  $D$ , auf welcher der Glasplattensatz steht. Die Platte  $D$  war mit den Stützen  $n$  vermittelst Justierschrauben verbunden, welche ein horizontales Einstellen derselben ermöglichten. Der Zylinder  $N$  aus Eisenblech, dessen Höhe

28 cm und dessen lichte Weite 18 cm beträgt, wird mittelst der Schrauben *S* auf die Platte *C* geschraubt, wobei die Gummidichtung *g* einen sowohl wasser- wie dampfdichten Verschluss herstellt. In dem oberen Boden von *N* ist die Röhre *Q* eingeschraubt. In derselben steckt leicht beweglich der Eisenstab *R*, an dessen unterem Ende die 2 cm dicke, runde Holzscheibe *O* vom Durchmesser 4 cm exzentrisch befestigt ist. Dieselbe kann mittelst des Griffes *U* um *R* als Achse gedreht werden. Eine solche Drehung ermöglicht es, die beiden Glasplatten *a* und 1, welche sich mit *O* auf gleicher Höhe befinden, aus der in Fig. 2 gezeichneten Stellung ganz über die anderen Glasplatten zu schieben. Der Zylinder *M* aus Eisenblech, dessen Höhe 40 cm und dessen lichte Weite 31 cm beträgt, wird mittelst der Gummidichtung *g* sowohl wasser- wie dampfdicht auf der Platte *B* mit Schrauben befestigt.

Auf *M* ist ebenfalls dicht der Deckel *W* aufgeschraubt. In demselben ist die mit einem Gewinde versehene Röhre *Z* fest angebracht, die genau auf die Röhre *Q* paßt und beim Aufschrauben des Deckels über dieselbe geschoben wird. Die Gummidichtung *X* wird über die Röhre *Q* gezogen und sodann mittels der Schraube *V* fest an *Z* angepreßt, so daß auf diese Weise die Röhre *Q* mit dem Deckel *W* verschraubt ist. Das um den Zylinder *M* gewickelte Asbestseil *T*, ebenso wie eine im Deckel *W* angebrachte Scheibe aus Asbestpappe dienen als Wärmeschutz. Durch den äußeren Zylinder *M* kann sowohl Leitungswasser wie auch Wasserdampf geleitet werden. Im ersteren Fall fließt das Wasser durch die Röhre *L* in den Zylinder *M* zu, und durch die beiden Röhren *E* und *F* wieder ab. Im zweiten Fall dienen die Röhren *E* und *F* als Zuleitung für den in zwei Kesseln entwickelten Wasserdampf, der sodann mitsamt dem Kondenswasser durch die Röhre *L* entweichen kann. In beiden Fällen kann auf diese Weise im Innern des Zylinders *N*, nach erfolgtem Temperatúrausgleich, eine konstante Temperatur erhalten werden. Bei den Versuchen mit Leitungswasser ersetzt man den Deckel *W* durch eine mit einer Öffnung zum Durchstecken der Röhre *Q* versehene Eisenblechplatte, die lose auf dem Zylinder *m* aufliegt.

## Versuchsanordnung.

§ 3. Da die dicken Glasplatten des Diffusionsapparates eine schlecht wärmeleitende Masse bilden, so war es erforderlich, die Zeit zu ermitteln, nach deren Ablauf das in der Bohrung der Platten befindliche Hg die Temperatur des Leitungswassers bez. Wasserdampfes angenommen hatte. Im ersteren Falle benutzte man hierzu ein kurzes Minimalthermometer, welches in dem mit Hg gefüllten Diffusionsapparat vermittelst eines Korkes befestigt wurde. Nach 1 $\frac{1}{2}$  stündigem Durchleiten von Wasser durch den äußeren Zylinder stimmte die von dem Minimalthermometer angezeigte Temperatur des Hg mit der Temperatur des Kühlwassers überein. Der Temperatureausgleich war somit nach Ablauf dieser Zeit sicher erfolgt.

In dem Fall, daß Dampf siedenden Wassers durch den äußeren Zylinder geleitet wurde, wies man auf dieselbe Weise mit Hilfe eines Maximalthermometers nach, daß der Temperatureausgleich nach 2 stündigem Durchleiten des Dampfes erfolgt war.

Die zu den Diffusionsversuchen verwendeten Amalgame waren sämtlich ungefähr von der Konzentration 0,1 Gewichtsprozent. Die Herstellung der Amalgame von Zn, Cd, Pb, Sn, Tl geschah durch Zusammenschmelzen abgewogener Mengen reinen Metalles<sup>1)</sup> mit abgewogenen Mengen reinen Hg in einem evakuierten Glasrohr. Die Alkali- und Erdalkaliamalgame wurden auf elektrolytischem Wege in dem von Nernst<sup>2)</sup> beschriebenen Apparat hergestellt.<sup>3)</sup>

## Versuchsanordnung bei der Temperatur des Leitungswassers.

§ 4. Die Glasplatten *a*, 1—8, *b* werden vor jedem Diffusionsversuch mit einem Lederlappen gereinigt und die etwa an ihnen haftende Feuchtigkeit durch gelindes Erwärmen beseitigt. Zunächst schiebt man in das Gestell *g* die undurchbohrte Platte *b*, sowie die Platten 8—2 ein, deren Bohrungen

1) Reinstes von Merck bezogenes Präparat.

2) W. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochemie 3. p. 308. 1897.

3) Ich muß dabei auf meine ausführliche Publikation verweisen, wo eine genauere Beschreibung der Herstellungsmethoden der Amalgame zu finden ist.

die sieben unteren Schichten des Diffusionsapparates bilden, befestigt dieselben mittelst der Federn *i* und stellt den Diffusionsapparat auf das Tischchen *D*. Diese sieben unteren Schichten werden mit Hg gefüllt, welches vorher in einer Flasche durch Leitungswasser längere Zeit gekühlt war. Durch teilweises Überschieben von Platte 1 über Platte 2 schneidet man den hervorquellenden Hg-Meniskus ab. Platte 1 wird nur so weit übergeschoben, daß ihre Bohrung ganz auf dem undurchbohrten Teil von Platte 2 aufliegt und ihr fester Teil die Hg-Säule der sieben unteren Schichten mit einer horizontalen, ebenen Fläche abschließt. Die Bohrung von Platte 1 stellt nun eine kleine Röhre dar, in welche man das verdünnte Amalgam so weit füllt, bis sich über Platte 1 ein Meniskus erhebt. Das Überschieben von Platte *a* über Platte 1 schneidet den Amalgammeniskus ab, so daß man auf diese Weise einen oben und unten scharf begrenzten Amalgamzylinder erhält. Die Stellung der Platten ist somit die in Fig. 2 angegebene. Sind durch Anziehen der Schrauben *f* die Glasplatten im Gestell *g* befestigt, so schraubt man die beiden Zylinder *M* und *N* auf und läßt Leitungswasser durch den äußeren Zylinder fließen. Der Exzenter *O* wird dabei so gestellt, daß er die Glasplatten nicht berührt. Bei der Diffusion der stark Wasser anziehenden Alkali- und Erdalkalimetalle befindet sich im Zylinder *A* ein mit konzentrierter Schwefelsäure gefülltes Schälchen, um Feuchtigkeit nach Möglichkeit von den Amalgamen fern zu halten. Nach Verlauf von  $1\frac{1}{2}$  Stunden, innerhalb welcher Zeit der Inhalt des Diffusionsapparates nach p. 349 die Temperatur des Kühlwassers angenommen hat, werden die Platten *a* und 1 durch eine gleichmäßige Drehung des Exzenters, deren Dauer 2 Sek. nicht übersteigt, über die anderen Platten geschoben, so daß die Achse des Amalgamzylinders mit der des Hg-Zylinders zusammenfällt. Die Bewegung der Platten wird erleichtert dadurch, daß man die zwei Stahlplatten *k* mit Talkum überstreicht. Auf diese Weise erreicht man ein Übereinanderschichten von Amalgam und Hg von der gleichen Temperatur mit scharfer Grenzfläche.

Im Laufe eines jeden Versuches variierte die Temperatur des durchfließenden Kühlwassers höchstens um  $0,3^{\circ}\text{C}$ .



Bei Beendigung des Versuches läßt man das Wasser aus dem Thermostaten ablaufen, schraubt die Zylinder *M* und *N* ab, lockert die Schrauben *f* und entfernt die Federn *i*. Die Platten werden sodann einzeln langsam abgeschoben, wobei man die ausfließende Amalgammasse in kleinen untergehaltenen Glasgefäßen auffängt. Das Abschieben der Platten nimmt ungefähr  $1\frac{1}{2}$ —2 Min. in Anspruch, so daß man die Diffusionszeit, deren Dauer zwischen 4—22 Stunden variiert, bis auf 1 Min. genau angeben kann, also rund bis auf 2 Promille des Betrages.

**Versuchsanordnung bei der Siedetemperatur des Wassers.**

§ 5. Vor Beginn eines Diffusionsversuches werden die horizontalen Flächen *m* der gut gereinigten und gelinde erwärmten Glasplatten mit einer dünnen Schicht Vaseline überstrichen; ohne diese Maßregel haften die Platten bei hoher Temperatur so fest aneinander, daß sie nicht mehr gegeneinander verschoben werden können. In den Platten *a* und 1 sind die in § 2 p. 346 besprochenen kleinen Bohrungen *d* und *d'* angebracht. Durch dieselben können sich Hg und Amalgam, welche bei Zimmertemperatur in den Diffusionsapparat gefüllt werden, beim Erhitzen ausdehnen. Das Überschieben der Platten *a* und 1 geschieht nach 2stündigem Durchleiten von Wasserdampf durch den äußeren Zylinder (vgl. p. 349).

Dabei wird das Hg in *d'* von dem übrigen Hg getrennt und nach Beendigung des Versuches, ebenso wie das in *d* befindliche Amalgam, gesondert aufgefangen. Die in *d* befindliche geringe Amalgammenge, welche der Einwirkung der Luft ausgesetzt war, wurde als verschwindend gegen den Inhalt der Kammer nicht beachtet.

**Analyse des Metallgehaltes der einzelnen Amalgamschichten.**

ZnHg, CdHg, SnHg, PbHg, TlHg.

§ 6. Die Amalgammassen sämtlicher Schichten wurden in kleine Röhrchen 1—8 gefüllt, die eine Salzlösung des im Hg gelösten Metalles enthielten und durch deren Boden Platindrähte durchgeschmolzen waren. In ein gleiches, dieselbe Metallsalzlösung enthaltendes Röhrchen 9 hatte man vor Be-

ginn des Diffusionsversuches einen Teil des ursprünglich in den Diffusionsapparat gefüllten Amalgams gebracht, welches ich im folgenden stets mit Standardamalgam bezeichne. Wurden nun die Lösungen in den Röhrchen 1–8 mit der im Röhrchen 9 vermittelt eines Hebers einzeln nacheinander verbunden, so entstand eine Reihe von Konzentrationselementen von dem Typus: konzentriertes Amalgam eines Metalles Me von der Konzentration  $c_1$  — wässerige Lösung eines Salzes des Metalles Me —, verdünntes Amalgam des Metalles Me von der Konzentration  $c_2$ .

Aus den elektromotorischen Kräften solcher Zellen berechnet sich nach G. Meyer<sup>1)</sup> das Verhältniß der Konzentration  $c_1/c_2$  zweier Amalgame nach der Formel:

$$E = \frac{19,14 \times q}{A} \times T \times \log \text{brigg } \frac{c_1}{c_2},$$

worin

$E$  = die elektromotorische Kraft,

$q$  = das elektrochemische Äquivalent,

$T$  = die absolute Temperatur,

$A$  = das Atomgewicht,

$\log \text{brigg } c_1/c_2$  = der briggische Logarithmus des Verhältnisses der Konzentrationen ist.

Als Elektrolyte gelangten zur Verwendung 23 proz.  $\text{ZnSO}_4$ , 25 proz.  $\text{CdSO}_4$ , 30 proz.  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , 30 proz.  $\text{SnCl}_2$ , 4,7 proz.  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$ .

Die Messung der elektromotorischen Kräfte wurde nach der Kompensationsmethode mit einem Kapillarelektrometer nach Smith<sup>2)</sup> ausgeführt, welches Messungen von elektromotorischen Kräften bis auf 0,1 Millivolt genau ermöglichte.

$\text{LiHg}$ ,  $\text{NaHg}$ ,  $\text{KHg}$ ,  $\text{RbHg}$ ,  $\text{CsHg}$ ,  $\text{CaHg}$ ,  $\text{SrHg}$ ,  $\text{BaHg}$ .

§ 7. Die Bestimmungen des Metallgehaltes der Amalgame von Li, K, Na, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba geschah auf titrimetrischem Wege.

Die Amalgame wurden mit  $\frac{1}{20}$  n-HCl überschichtet und so lange stehen gelassen, bis sämtliches Metall in Lösung

1) G. Meyer, Zeitschr. f. physik. Chemie 7. p. 482. 1891.

2) S. W. J. Smith, Proc. Phys. Soc. London 18. p. 377—384. 1903.

gegangen war. Die überschüssige Säure wurde sodann mit  $\frac{1}{20}$  n-Ba(OH)<sub>2</sub> zurücktitriert.

Der Metallgehalt in Gramm des in die erste Schicht des Diffusionsapparates gefüllten Standardamalgams berechnet sich aus seiner Konzentration in Prozenten, unter der Voraussetzung, daß verdünntes Amalgam und Hg dasselbe spezifische Gewicht haben.<sup>1)</sup>

#### Die Berechnung der Diffusionskonstanten.

§ 8. Die Berechnung der Diffusionskonstanten aus dem Metallgehalt der einzelnen Schichten geschah mit Hilfe der von Stefan<sup>2)</sup> für die Grahamschen Diffusionsversuche berechneten Tafeln.

Dieselben sind mit doppeltem Eingange angeordnet. In vertikaler Richtung sind die Argumente — die Ordnungszahlen der einzelnen Schichten in horizontaler Richtung — aufeinanderfolgende Werte des Quotienten  $h/2\sqrt{kz}$ , den ich im folgenden mit  $a$  bezeichne. In dem Quotienten  $a = h/2\sqrt{kz}$  bedeutet:

$h$  = die Höhe der einzelnen Schicht,

$k$  = Diffusionskonstante,

$z$  = Diffusionszeit.

Die Funktionswerte im Körper der Tafeln stellen die Salz- bez. Metallgehalte der einzelnen Schichten dar, für den Fall, daß die gesamte diffundierende Salz- bez. Metallmenge = 10000 gesetzt ist.

Bei Benutzung der Tafeln muß also der ermittelte Metallgehalt sämtlicher Schichten für den Fall umgerechnet werden, daß der ursprüngliche Metallgehalt der ersten Amalgamschicht = 10000 gesetzt ist. Die den Metallgehalten der einzelnen Schichten entsprechenden Werte von  $a = h/2\sqrt{kz}$  werden bestimmt, aus jedem derselben  $k$  berechnet, und das arithmetische Mittel aus sämtlichen Werten für  $k$  genommen.

Die Stefanschen Tafeln mußten für meine Versuche insofern modifiziert werden, als Stefan dieselben für den Fall

1) Das Gewicht von Hg in der ersten Schicht meines Diffusionsapparates beträgt 32,93 g.

2) J. Stefan, Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien, math.-naturw. Kl. 79. p. 2. 1879.

berechnet hat, daß die Diffusionssäule in 16 Schichten geteilt wurde, wobei bei Beginn des Versuches zwei Schichten mit Salz gefüllt waren. Es wurde daher der Salz- bez. Metallgehalt von je zwei aufeinanderfolgenden Schichten der Tafeln addiert; bei Berechnung von  $k$  aus dem Wert des Quotienten  $h/2\sqrt{kz}$  mußte jedoch für  $h$  die halbe Dicke der in meinem Apparat verwendeten Platten gesetzt werden. Die Dicke  $d$  derselben betrug 0,624 cm; somit berechnete sich die Diffusionskonstante nach der Formel:

$$k = \frac{d^2}{16 a^2 x} = \frac{0,624^2}{16 a^2 x} = \frac{0,02576}{a^2 x}.$$

Die Summe der Metallgehalte sämtlicher Schichten  $S$  sollte nach geschehener Diffusion genau 10000 ergeben. Doch traten infolge der unvermeidlichen Beobachtungsfehler Abweichungen von diesem Werte auf. Der reziproke Wert dieser Abweichung ist als Gewicht einer Beobachtung in Rechnung gesetzt.

#### Ergebnisse.

##### § 9. ZnHg.

$$E = \frac{19,14 \times 0,0003387}{65,4} T \log \text{brigg} \frac{c_1}{c_2} \\ = 0,0000991 T \log \text{brigg} \frac{c_1}{c_2}.$$

Konzentration des  $\text{ZnSO}_4$ : 22 Proz.

Als Einleitung zur Darstellung der Versuchsergebnisse folgt das vollständige Protokoll einer Beobachtung.

Protokoll d. 9./V. 1906.

Diffusionszeit:  $x = 9,5$  Stunden.

Mittlere Temperatur:  $t = 7,9^\circ \text{C}$ .

Konzentration des Standardamalgams:  $c_1 = 0,137$  Proz.

In untenstehender Tab. 1 sind:

- $E$  die elektromotorischen Kräfte der Amalgamzellen,  
 $T$  die absoluten Temperaturen derselben,  
 $c_2$  die berechneten Konzentrationen der Amalgame in Prozenten,  
 $c_2'$  die berechneten Konzentrationen der Amalgame, wenn  $c_1 = 10000$  gesetzt ist,  
 $a$  die Werte des Quotienten  $\frac{h}{2\sqrt{kx}}$ ,  
 $k$  die Diffusionskonstanten.

Tabelle 1. ZnHg.

|      | $E$    | $T$   | $c_1'$  | $c_2''$ | $\alpha$ | $k \frac{\text{cm}^2}{\text{Stunde}}$ | $k \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$ |
|------|--------|-------|---------|---------|----------|---------------------------------------|------------------------------------|
| I    | 0,0126 | 291,1 | 0,05071 | 3658    | 0,175    | 0,088                                 | 2,12                               |
| II   | 0,0155 | 290,9 | 0,03975 | 2902    | 0,172    | 0,092                                 | 2,20                               |
| III  | 0,0208 | 290,9 | 0,02603 | 1900    | 0,169    | 0,095                                 | 2,28                               |
| IV   | 0,0283 | 291,0 | 0,01432 | 1045    | 0,166    | 0,098                                 | 2,36                               |
| V    | 0,0376 | 291,0 | 0,00679 | 496     | 0,162    | 0,133                                 | 2,48                               |
| VI   | 0,0501 | 291,0 | 0,00251 | 183     | 0,162    | 0,133                                 | 2,48                               |
| VII  | 0,0665 | 291,0 | 0,00067 | 49      | 0,163    | 0,096                                 | 2,30                               |
| VIII | 0,1142 | 291,0 | 0,00001 | —       | —        | —                                     | —                                  |

$$S = 10233 \quad | \quad \text{Mittel: } 0,096 \quad | \quad 2,31$$

$$k = 0,096 \frac{\text{cm}^2}{\text{Stunde}} = 2,31 \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}.$$

Eine Zusammenstellung sämtlicher Beobachtungen enthält Tab. 2.

Darin ist:

$c_1$  die Konzentration des Standardamalgams in Prozenten,

$\alpha$  die Diffusionszeit in Stunden,

$S$  die Summe der Metallgehalte sämtlicher Schichten nach der Diffusion, wenn  $c_1 = 10000$  gesetzt ist,

$t$  die mittlere Temperatur in Celsiusgraden,

$k$  die Diffusionskonstante, welcher der, nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnete, mittlere Fehler hinzugefügt ist.

Tabelle 2. ZnHg.

| $t$  | $c_1$  | $\alpha$ | $S$   | $k \frac{\text{cm}^2}{\text{Stunde}}$ | $k \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$ |
|------|--------|----------|-------|---------------------------------------|------------------------------------|
| 14,0 | 0,0320 | 3,41     | 10943 | 0,093                                 | 2,24                               |
| 14,3 | 0,167  | 5,42     | 10411 | 0,080                                 | 1,93                               |
| 14,2 | 0,071  | 5,08     | 10271 | 0,085                                 | 2,05                               |
| 8,0  | 0,140  | 9,50     | 10233 | 0,096                                 | 2,31                               |
| 8,6  | 0,123  | 8,33     | 10400 | 0,097                                 | 2,34                               |
| 9,8  | 0,087  | 13,83    | 9481  | 0,095                                 | 2,27                               |

11,5 Mittel

$$\text{Zn: } k = 0,091 \pm 0,007 \frac{\text{cm}^2}{\text{Stunde}} = 2,18 \pm 0,16 \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \text{ bei } 11,5^\circ \text{ C.}$$

23\*

Tabelle 3. ZnHg.

| $t$  | $c_1$ | $\alpha$ | $S$  | $k \frac{\text{cm}^3}{\text{Stunde}}$ | $k \frac{\text{cm}^3}{\text{Tag}}$ |
|------|-------|----------|------|---------------------------------------|------------------------------------|
| 99,1 | 0,108 | 6,7      | 9161 | 0,125                                 | 2,99                               |
| 99,1 | 0,114 | 5,4      | 8752 | 0,119                                 | 2,85                               |
| 99,3 | 0,114 | 5,77     | 9339 | 0,119                                 | 2,85                               |

99,2 Mittel

$$\text{Zn: } k = 0,120 \pm 0,003 \frac{\text{cm}^3}{\text{Stunde}} = 2,90 \pm 0,081 \frac{\text{cm}^3}{\text{Tag}} \text{ bei } 99,2^\circ \text{ C.}$$

## § 10. CdHg.

$$E = \frac{19,14 \times 0,0005801}{112,1} T \log \text{brigg } \frac{c_1}{c_2}.$$

Konzentration des  $\text{CdSO}_4$ : 25 Proz.

Tabelle 4.

| $t$ | $c_1$ | $\alpha$ | $S$   | $k \frac{\text{cm}^3}{\text{Stunde}}$ | $k \frac{\text{cm}^3}{\text{Tag}}$ |
|-----|-------|----------|-------|---------------------------------------|------------------------------------|
| 8,8 | 0,118 | 6,21     | 10368 | 0,059                                 | 1,41                               |
| 8,7 | 0,116 | 6,80     | 10090 | 0,064                                 | 1,53                               |
| 8,7 | 0,150 | 6,25     | 10384 | 0,057                                 | 1,36                               |

8,7 Mittel

$$\text{Cd: } k = 0,059 \pm 0,004 \frac{\text{cm}^3}{\text{Stunde}} = 1,45 \pm 0,09 \frac{\text{cm}^3}{\text{Tag}} \text{ bei } 8,7^\circ \text{ C.}$$

Tabelle 5. CdHg.

| $t$  | $c_1$ | $\alpha$ | $S$   | $k \frac{\text{cm}^3}{\text{Stunde}}$ | $k \frac{\text{cm}^3}{\text{Tag}}$ |
|------|-------|----------|-------|---------------------------------------|------------------------------------|
| 99,1 | 0,128 | 6,1      | 9625  | 0,125                                 | 3,00                               |
| 99,2 | 0,126 | 4,7      | 8487  | 0,128                                 | 3,07                               |
| 99,1 | 0,135 | 4,07     | 10289 | 0,121                                 | 2,91                               |

99,1 Mittel

$$\text{Cd: } k = 0,123 \pm 0,004 \frac{\text{cm}^3}{\text{Stunde}} = 2,96 \pm 0,09 \frac{\text{cm}^3}{\text{Tag}} \text{ bei } 99,1^\circ \text{ C.}$$

## § 11. PbHg.

$$E = \frac{19,14 \times 0,0010716}{206,9} T \log \text{brigg } \frac{c_1}{c_2}$$

$$= 0,00009685 T \log \text{brigg } \frac{c_1}{c_2}.$$

Konzentration des  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ : 30 Proz.

Tabelle 6.

| $t$  | $c_1$ | $x$  | $S$   | $k \frac{\text{cm}^2}{\text{Stunde}}$ | $k \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$ |
|------|-------|------|-------|---------------------------------------|------------------------------------|
| 9,0  | 0,162 | 6,6  | 10622 | 0,065                                 | 1,55                               |
| 9,2  | 0,185 | 7,13 | 10118 | 0,062                                 | 1,49                               |
| 10,0 | 0,118 | 6,25 | 10150 | 0,062                                 | 1,48                               |

9,4 Mittel

$$\text{Pb: } k = 0,062 \pm 0,004 \frac{\text{cm}^2}{\text{Stunde}} = 1,50 \pm 0,09 \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \text{ bei } 9,4^\circ \text{ C.}$$

Tabelle 7. PbHg.

| $t$  | $c_1$ | $x$  | $S$  | $k \frac{\text{cm}^2}{\text{Stunde}}$ | $k \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$ |
|------|-------|------|------|---------------------------------------|------------------------------------|
| 99,2 | 0,142 | 4,65 | 8885 | 0,081                                 | 1,95                               |
| 99,3 | 0,134 | 6,0  | 7867 | 0,078                                 | 1,89                               |

99,2 Mittel

$$\text{Pb: } k = 0,080 \pm 0,001 \frac{\text{cm}^2}{\text{Stunde}} = 1,92 \pm 0,03 \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \text{ bei } 99,2^\circ \text{ C.}$$

## § 12. SnHg.

$$E = \frac{19,14 \times 0,0006136}{118,1} T \log \text{brigg} \frac{c_1}{c_2}$$

$$= 0,00009945 T \log \text{brigg} \frac{c_1}{c_2}.$$

Konzentration des  $\text{SnCl}_2$ : 30 Proz.

Tabelle 8.

| $t$  | $c_1$ | $x$  | $S$   | $k \frac{\text{cm}^2}{\text{Stunde}}$ | $k \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$ |
|------|-------|------|-------|---------------------------------------|------------------------------------|
| 9,6  | 0,162 | 5,18 | 10666 | 0,063                                 | 1,51                               |
| 9,7  | 0,124 | 5,90 | 10716 | 0,067                                 | 1,61                               |
| 9,6  | 0,158 | 6,60 | 10718 | 0,067                                 | 1,60                               |
| 14,0 | 0,137 | 20,5 | 9881  | 0,062                                 | 1,50                               |

10,7 Mittel

$$\text{Sn: } k = 0,064 \pm 0,003 \frac{\text{cm}^2}{\text{Stunde}} = 1,53 \pm 0,064 \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \text{ bei } 10,7^\circ \text{ C.}$$

Die Diffusionskonstante von Sn in Hg konnte bei hoher Temperatur nicht ermittelt werden, da das heiße Amalgam



Anlaß zur Bildung von basischen Salzen im Elektrolyten gab, welche keine genauen Messungen von elektromotorischen Kräften zuließen.

### § 13. TlHg.

Die Einatomigkeit von Thallium in Thalliumamalgamen, zwischen den Konzentrationen 0,2 Proz. und 0,0007 Proz., wurde nachgewiesen durch die Übereinstimmung von beobachteten und berechneten elektromotorischen Kräften in Amalgamzellen mit Amalgamen bekannter Konzentration.

Mit diesem Befunde stimmen auch die von Ramsay<sup>1)</sup> gemachten Beobachtungen annähernd überein.

$$E = \frac{19,14 \times 0,0021103}{203,7} T \log \text{brigg} \frac{c_1}{c_2}$$

$$= 0,0001982 T \log \text{brigg} \frac{c_1}{c_2},$$

Konzentration des  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$ : 4,72 Proz.

Tabelle 9.

| $t$  | $c_1$ | $z$   | $s$   | $k \frac{\text{cm}^2}{\text{Stunde}}$ | $k \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$ |
|------|-------|-------|-------|---------------------------------------|------------------------------------|
| 11,0 | 0,140 | 6,7   | 10025 | 0,034                                 | 0,82                               |
| 11,1 | 0,140 | 9,16  | 10475 | 0,040                                 | 0,95                               |
| 12,0 | 0,137 | 13,8  | 9986  | 0,034                                 | 0,81                               |
| 12,0 | 0,160 | 12,75 | 9990  | 0,039                                 | 0,94                               |

11,5 Mittel

$$\text{Tl: } k = 0,036 \pm 0,003 \frac{\text{cm}^2}{\text{Stunde}} = 0,87 \pm 0,076 \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \text{ bei } 11,5^\circ \text{C.}$$

### § 14. NaHg.

Zur Veranschaulichung der Berechnungsmethode folgt das vollständige Protokoll einer Beobachtung vom 23./XI. 1906.

Diffusionszeit:  $z = 16,8$  Stunden,

Mittlere Temperatur:  $t = 9,1^\circ \text{C.}$

Konzentration des Standardamalgams:  $c_1 = 0,1647$  Proz.

Die gesamte diffundierende Natriummenge somit

$$c_1 = \frac{32,93 \times 0,1647}{100} = 0,05423 \text{ g.}$$

<sup>1)</sup> W. Ramsay, Zeitschr. f. physik. Chem. 3. p. 359. 1889.

In untenstehender Tabelle sind:

$c'_2$  die Metallgehalte der einzelnen Schichten in Gramm,

$c'_1$  die Metallgehalte der einzelnen Schichten, bezogen auf den

Fall, daß  $c_1 = 10000$  gesetzt ist,

$a$  die Werte des Quotienten  $\frac{h}{2\sqrt{kx}}$ ,

$k$  die Diffusionskonstanten.

Tabelle 10.

|               | $c'_2$  | $c'_1$ | $a$    | $k \frac{\text{cm}^2}{\text{Stunde}}$ | $k \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$ |
|---------------|---------|--------|--------|---------------------------------------|------------------------------------|
| I             | 0,02410 | 4444   | 0,222  | 0,032                                 | 0,78                               |
| II            | 0,01823 | 3366   | 0,260  | 0,022                                 | 0,54                               |
| III           | 0,00814 | 1502   | 0,339  | 0,027                                 | 0,64                               |
| IV            | 0,00188 | 347    | 0,261  | 0,022                                 | 0,54                               |
| V             | 0,00069 | 126    | 0,230  | 0,029                                 | 0,69                               |
| VI            | 0,00011 | 21     | 0,230  | 0,029                                 | 0,69                               |
| VII           | —       | —      | —      | —                                     | —                                  |
| $S = 0,05315$ |         | 9806   | Mittel | 0,027                                 | 0,64                               |

$$\text{Na: } k = 0,027 \frac{\text{cm}^2}{\text{Stunde}} = 0,64 \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$$

Eine Zusammenstellung sämtlicher Beobachtungen enthält Tab. 11. Die Bezeichnungen sind dieselben wie in den weiter oben angeführten Tabellen.

Tabelle 11. NaHg.

| $t$  | $c_1$  | $x$   | $S$   | $k \frac{\text{cm}^2}{\text{Stunde}}$ | $k \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$ |
|------|--------|-------|-------|---------------------------------------|------------------------------------|
| 10,4 | 0,134  | 12,42 | 10861 | 0,026                                 | 0,63                               |
| 10,0 | 0,0942 | 15,25 | 10771 | 0,028                                 | 0,67                               |
| 9,0  | 0,1846 | 15,41 | 9350  | 0,027                                 | 0,65                               |
| 9,1  | 0,1467 | 16,80 | 9806  | 0,027                                 | 0,64                               |

9,6 Mittel

$$\text{Na: } k = 0,027 \pm 0,0007 \frac{\text{cm}^2}{\text{Stunde}} = 0,64 \pm 0,017 \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \text{ bei } 9,6^\circ \text{ C.}$$

## § 15. LiHg.

Tabelle 12.

| $t$ | $c_1$  | $z$   | $S$   | $k \frac{\text{cm}^3}{\text{Stunde}}$ | $k \frac{\text{cm}^3}{\text{Tag}}$ |
|-----|--------|-------|-------|---------------------------------------|------------------------------------|
| 8,0 | 0,1018 | 19,66 | 10131 | 0,026                                 | 0,64                               |
| 8,5 | 0,1381 | 19,83 | 10400 | 0,027                                 | 0,66                               |
| 8,1 | 0,1821 | 20,66 | 9696  | 0,030                                 | 0,72                               |

8,2 Mittel

$$\text{Li: } k = 0,027 \pm 0,002 \frac{\text{cm}^3}{\text{Stunde}} = 0,66 \pm 0,045 \frac{\text{cm}^3}{\text{Tag}} \text{ bei } 8,2^\circ \text{ C.}$$

## § 16. KHg.

Tabelle 13.

| $t$  | $c_1$  | $z$   | $S$   | $k \frac{\text{cm}^3}{\text{Stunde}}$ | $k \frac{\text{cm}^3}{\text{Tag}}$ |
|------|--------|-------|-------|---------------------------------------|------------------------------------|
| 8,8  | 0,1713 | 15,0  | 9753  | 0,020                                 | 0,49                               |
| 8,7  | 0,0962 | 17,58 | 9198  | 0,021                                 | 0,50                               |
| 8,8  | 0,1098 | 17,83 | 10298 | 0,021                                 | 0,51                               |
| 13,2 | 0,110  | 14,70 | 9940  | 0,023                                 | 0,56                               |
| 13,2 | 0,109  | 16,10 | 9925  | 0,022                                 | 0,54                               |

10,5 Mittel

$$\text{K: } k = 0,022 \pm 0,001 \frac{\text{cm}^3}{\text{Stunde}} = 0,53 \pm 0,032 \frac{\text{cm}^3}{\text{Tag}} \text{ bei } 10,5^\circ \text{ C.}$$

## § 17. RbHg.

Tabelle 14.

| $t$ | $c_1$ | $z$   | $S$  | $k \frac{\text{cm}^3}{\text{Stunde}}$ | $k \frac{\text{cm}^3}{\text{Tag}}$ |
|-----|-------|-------|------|---------------------------------------|------------------------------------|
| 7,2 | 0,193 | 17,83 | 9825 | 0,019                                 | 0,46                               |
| 7,3 | 0,132 | 17,90 | 8378 | 0,019                                 | 0,45                               |
| 7,3 | 0,147 | 18,16 | 9037 | 0,019                                 | 0,46                               |

7,3 Mittel

$$\text{Rb: } k = 0,019 \pm 0,0003 \frac{\text{cm}^3}{\text{Stunde}} = 0,46 \pm 0,007 \frac{\text{cm}^3}{\text{Tag}} \text{ bei } 7,3^\circ \text{ C.}$$

## § 18. CsHg.

Tabelle 15.

| $t$ | $c_1$  | $z$   | $S$  | $k \frac{\text{cm}^2}{\text{Stunde}}$ | $k \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$ |
|-----|--------|-------|------|---------------------------------------|------------------------------------|
| 7,2 | 0,1319 | 18,38 | 9810 | 0,020                                 | 0,47                               |
| 7,3 | 0,169  | 14,75 | 9562 | 0,019                                 | 0,46                               |
| 7,3 | 0,160  | 14,10 | 9001 | 0,018                                 | 0,43                               |
| 7,3 | 0,119  | 15,30 | 9826 | 0,019                                 | 0,46                               |

7,3 Mittel

$$\text{Cs: } k = 0,019 \pm 0,0007 \frac{\text{cm}^2}{\text{Stunde}} = 0,45 \pm 0,017 \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \text{ bei } 7,3^\circ \text{ C.}$$

## § 19. BaHg.

Tabelle 16.

| $t$ | $c_1$ | $z$   | $S$   | $k \frac{\text{cm}^2}{\text{Stunde}}$ | $k \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$ |
|-----|-------|-------|-------|---------------------------------------|------------------------------------|
| 7,8 | 0,054 | 17,66 | 9595  | 0,021                                 | 0,50                               |
| 7,8 | 0,104 | 17,90 | 9977  | 0,022                                 | 0,52                               |
| 7,7 | 0,120 | 22,50 | 10118 | 0,022                                 | 0,52                               |

7,8 Mittel

$$\text{Ba: } k = 0,022 \pm 0,0006 \frac{\text{cm}^2}{\text{Stunde}} = 0,52 \pm 0,014 \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \text{ bei } 7,8^\circ \text{ C.}$$

§ 20. SrHg.<sup>1)</sup>

Tabelle 17.

| $t$  | $c_1$ | $z$   | Verlust<br>in mg | $k \frac{\text{cm}^2}{\text{Stunde}}$ | $k \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$ |
|------|-------|-------|------------------|---------------------------------------|------------------------------------|
| 8,1  | 0,123 | 21,16 | 2,3              | 0,022                                 | 0,53                               |
| 8,0  | 0,136 | 16,45 | 4,0              | 0,019                                 | 0,47                               |
| 10,2 | 0,146 | 17,0  | 4,3              | 0,020                                 | 0,48                               |
| 10,2 | 0,174 | 17,5  | 3,4              | 0,019                                 | 0,45                               |
| 10,5 | 0,140 | 18,88 | 4,6              | 0,018                                 | 0,44                               |

9,4 Mittel

$$\text{Sr: } k = 0,019 \pm 0,001 \frac{\text{cm}^2}{\text{Stunde}} = 0,47 \pm 0,035 \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \text{ bei } 9,4^\circ \text{ C.}$$

1) Die Ausführung der Diffusionsversuche mit SrHg und CaHg gestaltete sich dadurch komplizierter, daß sich im Laufe des Versuches an den Wänden der Bohrungen der drei obersten Schichten eine dunkle

§ 21.  $\text{CaHg}^1)$ 

Tabelle 18.

| $t$         | $c_1$ | $\alpha$ | $k \frac{\text{cm}^2}{\text{Stunde}}$ | $k \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$ |
|-------------|-------|----------|---------------------------------------|------------------------------------|
| 8,7         | 0,1   | 19,25    | 0,022                                 | 0,53                               |
| 11,7        | 0,1   | 15,16    | 0,023                                 | 0,56                               |
| 10,2 Mittel |       |          |                                       |                                    |

$$\text{Ca: } k = 0,023 \pm 0,001 \frac{\text{cm}^2}{\text{Stunde}} = 0,54 \pm 0,022 \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \text{ bei } 10,2^\circ \text{ C.}$$

§ 22. Mit  $\text{TlHg}$ , sowie den Amalgamen der Alkalien und Erdalkalien wurden Diffusionsversuche bei hoher Temperatur nicht ausgeführt, da diese Metalle die Glasplatten des Diffusionsapparates stark angriffen.

§ 23. Die von G. Meyer nach einer anderen Methode ermittelten Diffusionskonstanten von Zn und Cd in Hg (vgl. § 1) stimmen mit den meinigen innerhalb der Fehlergrenzen überein; dagegen ist sein Wert für die Diffusionskonstante von Pb in Hg etwas kleiner wie der meinige.

In Tab. 19 sind die von G. Meyer und die von mir bestimmten Diffusionskonstanten nebeneinander aufgeführt, wobei, unter Berücksichtigung des Temperaturkoeffizienten, meine Konstanten für die von G. Meyer benutzten Temperaturen umgerechnet sind.

Tabelle 19.

|    | $t^\circ \text{ C.}$ | G. Meyer<br>$k \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$ | M. v. Wogau<br>$k \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$ |
|----|----------------------|--|---|
| Zn | 15,0                 | 2,09   | $2,19 \pm 0,16$                                   |
| Cd | 15,0                 | 1,56   | $1,52 \pm 0,09$                                   |
| Pb | 15,6                 | 1,37   | $1,55 \pm 0,09$                                   |

körnige Masse aus feinverteiltem Hg und  $\text{SrCO}_3$  bez.  $\text{CaO}$  abschied. Das darin befindliche Sr bez. Ca hatte nicht an der Diffusion teilgenommen, konnte somit auch bei Berechnung der Diffusionsversuche nicht in Rechnung gebracht werden. Bezüglich der in diesem Falle angebrachten Korrektur muß ich auf meine ausführliche Publikation verweisen.

1) Vgl. die Anm. 1 zur Tab. 17.

## Theoretischer Teil.

§ 24. Die Kenntnis der Diffusionskonstanten kann man zur Berechnung des Reibungskoeffizienten  $K$  ausnutzen, d. h. der Kraft, welche ein Grammatom des betreffenden Metalles mit der Geschwindigkeit 1 cm/sec durch das Hg bewegt.

Nach Nernst<sup>1)</sup> ist  $K$  gegeben durch die Formel:

$$K = \frac{1}{k} \times 1,99 \times 10^9 (1 + 0,00367 t) \text{ kg.-Gew.}$$

Die Werte für  $K$  sind in Kolumne IV der Tab. 20 zusammengestellt.

Unter Berücksichtigung, daß die Metalle in Hg-Lösung einatomig sind, läßt sich aus den Diffusionskonstanten auch die mittlere Weglänge  $l$  der Metallatome berechnen. Die Molekulartheorie der Diffusion von Riecke<sup>2)</sup> liefert für  $l$  den Ausdruck:

$$l = 0,01332 \times 10^{-8} \times \sqrt{1 + 0,00367 t} k \sqrt{M},$$

wo für das Molekulargewicht  $M$  das Atomgewicht zu setzen ist. In beiden Ausdrücken hat die Diffusionskonstante  $k$  die Dimension cm<sup>2</sup>/Tag. Die Werte für  $l$  sind in Kolumne VII der Tab. 20 angeführt.

Die Einatomigkeit ist durch Messung der elektromotorischen Kräfte in Amalgamzellen für die Schwermetalle Zn, Cd, Pb, Sn, sowie für Tl und Ba<sup>3)</sup> sichergestellt.

Dagegen liegen Beobachtungen von Cady<sup>4)</sup> vor, welche sich auf Natriumamalgame beziehen, zwischen den Konzentrationen 0,46 Proz. und 0,0321 Proz., und elektromotorische Kräfte ergeben, die mit den nach der Formel von G. Meyer berechneten nicht übereinstimmen. Die Messungen von G. Meyer sind mit Amalgamen zwischen den Konzentrationen 0,033 Proz. und 0,00953 Proz. vorgenommen, und in so verdünnten Amalgamen hat sich das Na als einatomig erwiesen.

Bei den Diffusionsversuchen ist in die oberste Kammer 0,1 proz. NaHg eingefüllt, und nach Beendigung des Prozesses

- 1) W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 2. p. 613. 1888.
- 2) E. Riecke, Zeitschr. f. physik. Chem. 6. p. 504. 1890.
- 3) A. Schöller, Zeitschr. f. Elektrochemie 5. p. 259. 1898.
- 4) W. G. Cady, Journ. of phys. Chemistry 2. p. 551. 1898.

liegen die Konzentrationen zwischen 0,024 Proz. und 0,0001 Proz., also in dem Gebiete, in welchem das Na einatomig ist.

Unter diesen Umständen habe ich die jedenfalls näherungsweise gültige Annahme gemacht, daß die Alkalimetalle in dem Diffusionszylinder einatomig sind, und auch für diese die Größe  $l$  berechnet.

In den Kolonnen VI und VII der Tab. 20 sind die Werte für die Größen  $K$  und  $l$  zusammengestellt.

§ 25. G. Meyer<sup>1)</sup> hat auf Grund eines zu geringen Beobachtungsmaterials die Beziehung:

Diffusionskonstante  $\times$  spezifisches Gewicht = konst.

$$(k \times s = \text{konst.})$$

gemutmaßt. Dieselbe ist jedoch nicht zutreffend, wie aus der Kolonne VIII der Tab. 20 ersichtlich ist.

In Analogie mit der von Hüfner<sup>2)</sup> und Euler<sup>3)</sup> für die Diffusionskonstanten von Nichtelektrolyten in wässriger Lösung nachgewiesenen Beziehung:

Diffusionskonstante  $\times \sqrt{\text{Molekulargewicht}} = \text{konst.},$

hat Ostwald<sup>4)</sup> für die Diffusionskonstanten der Metalle in Hg die Beziehung:

Diffusionskonstante  $\times \sqrt{\text{Atomgewicht}} = \text{konst.} (k \times \sqrt{A} = \text{konst.})$

vorausgesetzt. Dieselbe ist auch in dem Grundriß der Elektrochemie von Jahn ausführlich behandelt. Wie aus Kolonne IX der Tab. 20 ersichtlich ist, trifft diese Gesetzmäßigkeit jedoch nicht zu.

Schon G. Meyer<sup>1)</sup> hat darauf hingewiesen, daß diese Beziehung unwahrscheinlich ist, da dem Produkt  $k \times \sqrt{A}$  die mittlere Weglänge  $l$  der Metallatome proportional ist (vgl. p. 363). Wäre diese Gesetzmäßigkeit richtig, so müßten sämtliche Metallatome gleiche Weglänge besitzen.

Die Kenntnis einer größeren Anzahl der Diffusionskonstanten von Metallen in Hg hat nun andersartige Beziehungen

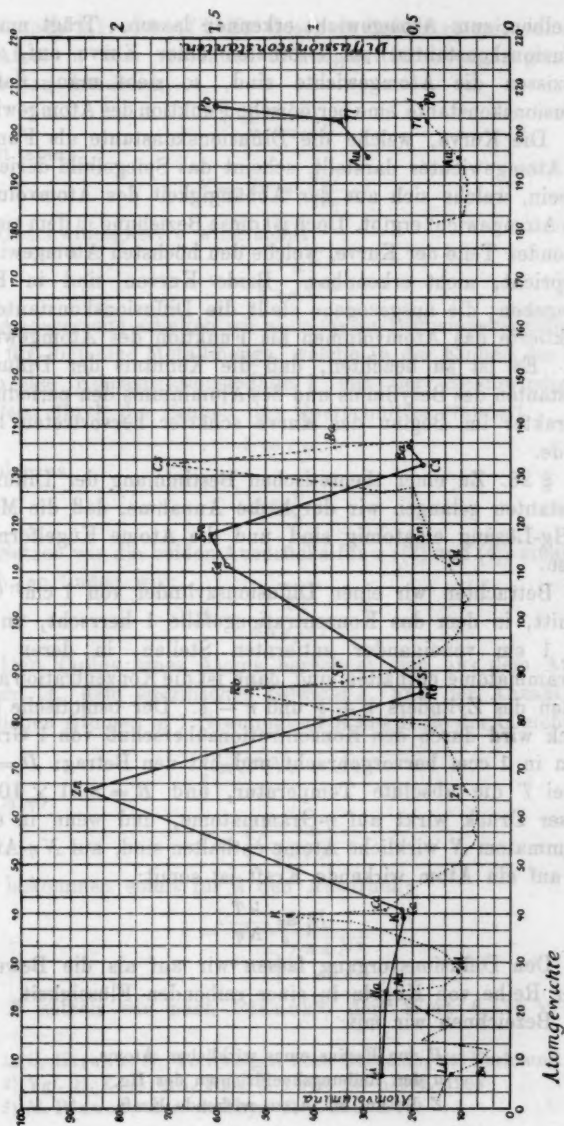
1) G. Meyer, Wied. Ann. 64. p. 752. 1898.

2) G. Hüfner, Wied. Ann. 60. p. 134. 1897.

3) H. Euler, Wied. Ann. 63. p. 273. 1897.

4) W. Ostwald, Zeitschr. für physik. Chem. 24. p. 530. 1897.





derselben zum Atomgewicht erkennen lassen. Trägt man die Diffusionskonstanten als Ordinaten einer Kurve auf, deren Abszissen die Atomgewichte sind, so sieht man, daß die Diffusionskonstante eine periodische Funktion des Atomgewichtes ist. Die Kurve, welche die Diffusionskonstante als Funktion des Atomgewichtes darstellt, scheint das Spiegelbild derjenigen zu sein, welche sich aus der Abhängigkeit des Atomvolumens vom Atomgewicht ergibt. Doch ist diese Beziehung in dem einzelnstehenden Teile der Kurve, welche den höchsten Atomgewichten entspricht, nicht erkennbar. Beide Kurven sind in Fig. 3 angegeben; die ausgezogene stellt die Diffusionskonstante, die punktierte das Atomvolumen als Funktion des Atomgewichtes dar. Es ist zu beachten, daß die Kenntnis der Diffusionskonstanten des Berylliums und des Aluminiums den periodischen Charakter im Beginn der Kurve schärfer hervortreten lassen würde.

§ 26. Zu einer theoretischen Bestimmung der Diffusionskonstanten gelangen wir durch die Annahme, daß die Metalle in Hg-Lösung einatomig sind und die Atome Kugelform besitzen.

Betrachten wir einen Diffusionszylinder von  $1 \text{ cm}^2$  Querschnitt, in dem das Konzentrationsgefälle 1 herrscht, an zwei um  $1 \text{ cm}$  voneinander entfernten Stellen, in deren Mitte  $\eta$ -Grammatome enthalten sind, dann ist die Konzentration an den Enden des Zylinders  $\eta + \frac{1}{2}$  und  $\eta - \frac{1}{2}$ . Der osmotische Überdruck wird durch den Konzentrationsüberschuß von 1 Grammatom in  $1 \text{ cm}$  hervorgebracht und hat den Betrag:  $D = RT$ , wobei  $T$  die absolute Temperatur, und  $R = 8,31 \times 10^7$  ist. Dieser Druck wirkt auf  $\eta$ -Grammatome, und wenn in einem Grammatom  $N$  wirkliche Atome enthalten sind, auf  $N\eta$ -Atome; die auf ein Atom wirkende Kraft ist somit:

$$(1) \quad D_1 = \frac{RT}{N\eta}.$$

Den Diffusionsvorgang fassen wir auf als die Bewegung einer Reihe von Kugeln in einer reibenden Flüssigkeit.

Bezeichnen wir mit:

- $P$  den Radius eines wirklichen Atoms,
- $\mu$  den Reibungskoeffizienten des Hg,
- $Z$  die auf ein Atom wirkende Kraft,

so ist nach Kirchhoff<sup>1)</sup> die Geschwindigkeit  $c$ , mit der sich das Atom in dem reibenden Lösungsmittel bewegt, gegeben durch den Ausdruck:

$$(2) \quad c = \frac{Z}{6\pi\mu P}.$$

Es ist aber:

$$Z = D_1 = \frac{RT}{N\eta}.$$

Die Geschwindigkeit  $c$  wird somit:

$$(3) \quad c = \frac{RT}{6\pi\mu NP\eta}.$$

Andererseits erhalten wir aber für die Diffusionskonstante  $k$ , d. h. für diejenige Metallmenge, welche in der Einheit der Zeit durch das Konzentrationsgefälle 1 mit der Geschwindigkeit 1 cm/sec durch die Einheit des Querschnittes wandert:

$$k = c\eta$$

und daraus:

$$(4) \quad c = \frac{k}{\eta}.$$

Setzen wir die beiden Ausdrücke für  $c$  ((3) und (4)) einander gleich, so finden wir:

$$(5) \quad k = \frac{RT}{6\pi\mu NP}.$$

Der Radius eines Atoms berechnet sich aus dem Atomgewicht  $A$ , dem spezifischen Gewicht  $s$ , und der Anzahl von wirklichen Atomen in 1 Grammatom  $N$  mit Hilfe der Gleichung:

$$\frac{4}{3}\pi P^3 N s = A.$$

Also:

$$(6) \quad P = \sqrt[3]{\frac{3A}{4\pi s N}}.$$

Wir bekommen somit für  $k$  den Ausdruck:

$$(7) \quad k = \frac{RT}{6\pi\mu \sqrt[3]{\frac{3AN^2}{4\pi s}}}.$$

Für  $N$  setzen wir nach Planck<sup>2)</sup> den Wert  $6,175 \times 10^{23}$ .

1) G. Kirchhoff, Vorlesungen über Mechanik, 26. Vorlesung.

2) Vgl. H. Einstein, Ann. d. Phys. 19. p. 302. 1906

3) M. Planck, Ann. d. Phys. 4. p. 564. 1901.

Der Reibungskoeffizient von Hg berechnet sich nach S. Koch<sup>1)</sup> aus der Formel:

$$\mu = 0,016969 - 0,0000660525 t + 0,00000020847 t^2 \\ - 0,0000000002455 t^3.$$

Die auf diese Weise berechneten Werte für die Diffusionskonstanten sind in der Kolumne V der Tab. 20 angeführt, wobei  $k$  die Dimension  $\text{cm}^2/\text{sec}$  hat.

Bei den Alkali- und Erdalkalimetallen, ebenso wie beim Gold, stimmen die berechneten Diffusionskonstanten mit den beobachteten befriedigend überein. Auch die berechnete Diffusionskonstante von Thallium weicht nicht allzusehr von der beobachteten ab.

Die Eigenschaften dieser Amalgame bezüglich ihres elektromotorischen Verhaltens und der Diffusion der Metalle im Lösungsmittel werden für die jetzigen Beobachtungsmittel vollständig auf die Einatomigkeit zurückgeführt. Die berechneten Diffusionskonstanten der Schwermetalle Zn, Cd, Pb, Sn sind dagegen zwei- bis dreimal kleiner als die beobachteten.

Da die Bestimmung der Diffusionskonstanten von Zn, Cd, Pb nach zwei verschiedenen Methoden innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende Werte geliefert hat, so erscheinen die in den Kolumnen II, III, IV der Tab. 20 angegebenen Werte nicht zweifelhaft. Da auch die Einatomigkeit dieser Metalle in Quecksilberlösung einwandfrei bewiesen ist, so muß es einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben, das Verhalten dieser Amalgame aufzuklären.

Aus den bei zwei verschiedenen Temperaturen beobachteten Diffusionskonstanten von Zn, Cd und Pb berechnen sich die Temperaturkoeffizienten der Diffusionskonstanten dieser Metalle nach der Formel:

$$a = \frac{k_2 - k_1}{(t_2 - t_1) k_1}.$$

Auf dieselbe Weise lassen sich die Temperaturkoeffizienten der theoretisch berechneten Diffusionskonstanten ermitteln. Dieselben stimmen jedoch mit den beobachteten nicht überein, eine Erscheinung, welche der Differenz zwischen den beobachteten und berechneten Diffusionskonstanten dieser Metalle parallel läuft.

1) S. Koch, Wied. Ann. 14. p. 9. 1881.

Tabelle 20.

|                  | I                    | II                                 | III   | IV                     | V   | VI                  | VII                     | VIII         | IX                  |
|------------------|----------------------|------------------------------------|---|------------------------|---|---------------------|-------------------------|--------------|---------------------|
|                  | $t^{\circ}\text{C.}$ | $k \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$ | Beobachtet<br>$k \frac{\text{cm}^2}{\text{Stunde}}$ |                        | Berechnet<br>$k \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$ | $K \text{ kg-Gew.}$ | $l \text{ mm}$          | $k \times s$ | $k \times \sqrt{A}$ |
| Li               | 8,2                  | 0,66                               | 0,027   | $7,93 \times 10^{-6}$  | $7,34 \times 10^{-6}$                           | $3,106 \times 10^9$ | $0,0237 \times 10^{-3}$ | 0,389        | 1,75                |
| Na               | 9,6                  | 0,64                               | 0,027   | $7,41 \times 10^{-6}$  | $5,91 \times 10^{-6}$                           | $3,220 \times 10^9$ | $0,0416 \times 10^{-3}$ | 0,626        | 3,07                |
| K                | 10,5                 | 0,53                               | 0,022   | $6,02 \times 10^{-6}$  | $4,80 \times 10^{-6}$                           | $3,90 \times 10^9$  | $0,0450 \times 10^{-3}$ | 0,461        | 3,32                |
| Rb               | 7,3                  | 0,46                               | 0,019   | $5,32 \times 10^{-6}$  | $4,35 \times 10^{-6}$                           | $4,44 \times 10^9$  | $0,0574 \times 10^{-3}$ | 0,699        | 4,25                |
| Cs               | 7,3                  | 0,45                               | 0,019   | $5,21 \times 10^{-6}$  | $4,03 \times 10^{-6}$                           | $4,54 \times 10^9$  | $0,070 \times 10^{-3}$  | 0,846        | 5,19                |
| Ca               | 10,2                 | 0,54                               | 0,023   | $6,45 \times 10^{-6}$  | $5,80 \times 10^{-6}$                           | $3,824 \times 10^9$ | $0,0464 \times 10^{-3}$ | 0,853        | 3,42                |
| Sr               | 9,4                  | 0,47                               | 0,019   | $5,44 \times 10^{-6}$  | $5,18 \times 10^{-6}$                           | $4,38 \times 10^9$  | $0,0596 \times 10^{-3}$ | 1,194        | 4,40                |
| Ba               | 7,8                  | 0,52                               | 0,022   | $6,02 \times 10^{-6}$  | $5,03 \times 10^{-6}$                           | $3,937 \times 10^9$ | $0,0823 \times 10^{-3}$ | 1,95         | 6,10                |
| Zn               | 11,5                 | 2,18                               | 0,091   | $25,20 \times 10^{-6}$ | $8,19 \times 10^{-6}$                           | $0,951 \times 10^9$ | $0,240 \times 10^{-3}$  | 15,23        | 17,63               |
| Zn               | 99,2                 | 2,90                               | 0,120   | $33,5 \times 10^{-6}$  | $14,21 \times 10^{-6}$                          | $0,936 \times 10^9$ | $0,365 \times 10^{-3}$  | 20,7         | 23,5                |
| Cd               | 8,7                  | 1,45                               | 0,059   | $16,8 \times 10^{-6}$  | $7,16 \times 10^{-6}$                           | $1,416 \times 10^9$ | $0,208 \times 10^{-3}$  | 12,53        | 15,37               |
| Cd               | 99,1                 | 2,96                               | 0,123   | $34,2 \times 10^{-6}$  | $12,63 \times 10^{-6}$                          | $0,917 \times 10^9$ | $0,488 \times 10^{-3}$  | 25,6         | 31,4                |
| Pb               | 9,4                  | 1,90                               | 0,082   | $17,96 \times 10^{-6}$ | $6,48 \times 10^{-6}$                           | $1,372 \times 10^9$ | $0,292 \times 10^{-3}$  | 17,1         | 21,6                |
| Pb               | 99,2                 | 1,92                               | 0,080   | $22,1 \times 10^{-6}$  | $11,29 \times 10^{-6}$                          | $1,414 \times 10^9$ | $0,430 \times 10^{-3}$  | 21,9         | 27,6                |
| Sn               | 10,7                 | 1,53                               | 0,064   | $17,7 \times 10^{-6}$  | $6,73 \times 10^{-6}$                           | $1,352 \times 10^9$ | $0,227 \times 10^{-3}$  | 11,15        | 16,7                |
| Tl               | 11,5                 | 0,87                               | 0,036   | $10,0 \times 10^{-6}$  | $6,65 \times 10^{-6}$                           | $2,985 \times 10^9$ | $0,169 \times 10^{-3}$  | 10,31        | 12,43               |
| Au <sup>1)</sup> | 11,0                 | 0,72                               | 0,030   | $8,33 \times 10^{-6}$  | $7,89 \times 10^{-6}$                           | $2,88 \times 10^9$  | $0,137 \times 10^{-3}$  | 13,9         | 10,1                |

1) Die angeführte Diffusionskonstante von Au in Hg ist von Roberts-Austen ermittelt (Nature 54. p. 55. 1898; Proc. of Roy. Soc. of London 59. p. 283. 1896).

In Tab. 21 sind die beobachteten und berechneten Temperaturkoeffizienten nebeneinander angeführt.

Tabelle 21.

|    | Berechnet<br><i>a</i> | Beobachtet<br><i>a</i> |
|----|-----------------------|------------------------|
| Zn | 0,00898               | 0,00877                |
| Cd | 0,00846               | 0,0115                 |
| Pb | 0,00844               | 0,00311                |

#### Resultate.

§ 27. Die Diffusionskonstanten von Metallen in Hg sind ermittelt worden nach der von Graham für die Bestimmung der Diffusionskonstanten von Salzen in Lösungsmitteln benutzten Methode. Die Resultate stimmen mit anderweitigen Messungen überein.

Neu bestimmt worden sind die Diffusionskonstanten von Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Sn und Tl in Hg.

Die Temperaturkoeffizienten der Diffusionskonstanten von Zn, Cd, Pb sind ermittelt worden.

Die unter der Hypothese der Einatomigkeit der in Hg gelösten Metalle berechneten Diffusionskonstanten der Alkalien und Erdalkalien, sowie die des Thalliums in Hg stimmen mit den beobachteten nahezu überein.

Die Eigenschaften der Amalgame der Alkalien, Erdalkalien und des Thalliums bezüglich ihres elektromotorischen Verhaltens und der Geschwindigkeit, mit der diese Metalle in Hg diffundieren, lassen sich innerhalb der bis jetzt erreichten Genauigkeitsgrenzen durch die Einatomigkeit dieser Metalle in Hg-Lösung erklären.

Bei den Schwermetallen Zn, Cd, Pb, Sn werden sowohl die Diffusionskonstanten, wie auch deren Temperaturkoeffizienten durch die theoretischen Betrachtungen nicht dargestellt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. G. Meyer, erlaube ich mir an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die Anregung zu vorliegender Arbeit auszusprechen, sowie für das rege und fördernde Interesse, welches er stets derselben entgegengebracht hat.

Freiburg i. B., Physik.-Chemisches Institut, April 1907.

(Eingegangen 30. April 1907.)

## 12. Über die vom Relativitätsprinzip geforderte Trägheit der Energie; von A. Einstein.

Das Relativitätsprinzip führt in Verbindung mit den Maxwell'schen Gleichungen zu der Folgerung, daß die Trägheit eines Körpers mit dessen Energieinhalt in ganz bestimmter Weise wachse bez. abnehme. Betrachtet man nämlich einen Körper, der gleichzeitig nach zwei entgegengesetzten Richtungen eine bestimmte Strahlungsenergie aussendet, und untersucht man diesen Vorgang von zwei relativ zueinander gleichförmig bewegten Koordinatensystemen aus<sup>1)</sup>, von denen das eine relativ zu dem Körper ruht, und wendet man auf den Vorgang — von beiden Koordinatensystemen aus — das Energieprinzip an, so gelangt man zu dem Resultat, daß einem Energiezuwachs  $\Delta E$  des betrachteten Körpers stets ein Massenzuwachs  $\Delta E/V^2$  entsprechen müsse, wobei  $V$  die Lichtgeschwindigkeit bedeutet.

Der Umstand, daß der dort behandelte spezielle Fall eine Annahme von so außerordentlicher Allgemeinheit (über die Abhängigkeit der Trägheit von der Energie) notwendig macht, fordert dazu auf, in allgemeinerer Weise die Notwendigkeit bez. Berechtigung der genannten Annahme zu prüfen. Insbesondere erhebt sich die Frage: Führen nicht andere spezielle Fälle zu mit der genannten Annahme unvereinbaren Folgerungen? Einen ersten Schritt in dieser Hinsicht habe ich letztes Jahr unternommen<sup>2)</sup>, indem ich zeigte, daß jene Annahme den Widerspruch der Elektrodynamik mit dem Prinzip von der Konstanz der Schwerpunktsbewegung (mindestens was die Glieder erster Ordnung anbelangt) aufhebt.

Die allgemeine Beantwortung der aufgeworfenen Frage ist darum vorläufig nicht möglich, weil wir ein vollständiges, dem

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 18. p. 639. 1905.

2) A. Einstein, Ann. d. Phys. 20. p. 627. 1906.



Relativitätsprinzip entsprechendes Weltbild einstweilen nicht besitzen. Wir müssen uns vielmehr auf die speziellen Fälle beschränken, welche wir ohne Willkür vom Standpunkt der Relativitätselektrodynamik gegenwärtig behandeln können. Zwei solche Fälle werden wir im folgenden betrachten; bei dem ersten derselben besteht das System, dessen träge Masse untersucht werden soll, in einem starren, starr elektrisierten Körper, bei dem zweiten Fall aus einer Anzahl gleichförmig bewegter Massenpunkte, welche aufeinander keine Kräfte ausüben.

Bevor ich mit der Untersuchung beginne, muß ich hier noch eine Bemerkung über den mutmaßlichen Gültigkeitsbereich der Maxwellschen Gleichungen für den leeren Raum einschleichen, um einem naheliegenden Einwand zu begegnen. In früheren Arbeiten habe ich gezeigt, daß unser heutiges elektromechanisches Weltbild nicht geeignet ist, die Entropieeigenschaften der Strahlung sowie die Gesetzmäßigkeiten der Emission und Absorption der Strahlung und die der spezifischen Wärme zu erklären; es ist vielmehr nach meiner Meinung nötig anzunehmen, daß die Beschaffenheit eines jeglichen periodischen Prozesses eine derartige ist, daß eine Umsetzung der Energie nur in bestimmten Quanten von endlicher Größe (Lichtquanten) vor sich gehen kann, daß also die Mannigfaltigkeit der in Wirklichkeit möglichen Prozesse eine kleinere ist als die Mannigfaltigkeit der im Sinne unserer heutigen theoretischen Anschauungen möglichen Prozesse.<sup>1)</sup> Einen Strahlungsvorgang im besonderen hätten wir uns so zu denken, daß der momentane elektromagnetische Zustand in einem Raumteile durch eine *endliche* Zahl von Größen vollständig bestimmt sei — im Gegensatz zur Vektorentheorie der Strahlung. Solange wir jedoch nicht im Besitz eines Bildes sind, welches den genannten Forderungen entspricht, werden wir uns naturgemäß in allen Fragen, welche nicht Entropieverhältnisse sowie Umwandlungen elementar kleiner Energiemengen betreffen, der gegenwärtigen Theorie bedienen, ohne fürchten zu müssen, dadurch zu unrichtigen Resultaten zu gelangen. Wie ich mir die heutige Sachlage in diesen Fragen denke, kann

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 17. p. 132. 1905; 20. p. 199. 1906 und 22. p. 180. 1907.

ich am anschaulichsten durch folgenden fingierten Fall illustrieren.

Man denke sich, daß die molekularkinetische Theorie der Wärme noch nicht aufgestellt, daß aber mit voller Sicherheit nachgewiesen sei, daß die Brownsche Bewegung (Bewegung von in Flüssigkeiten suspendierten Teilchen) nicht auf äußerer Energiezufuhr beruhe, sondern daß klar erkannt sei, daß jene Bewegungen mit Hilfe der Mechanik und Thermodynamik nicht erklärt werden können. Man würde bei dieser Sachlage mit Recht zu dem Schlusse geführt, daß eine tiefgreifende Änderung der theoretischen Grundlagen Platz greifen müsse. Trotzdem würde sich aber niemand scheuen, bei Behandlung aller Fragen, welche sich nicht auf Momentanzustände in kleinen Raumteilen beziehen, die Grundgleichungen der Mechanik und Thermodynamik anzuwenden. In diesem Sinne können wir nach meiner Meinung mit Zuversicht unsere Betrachtungen auf die Maxwell'schen Gleichungen stützen.

Es scheint mir in der Natur der Sache zu liegen, daß das Nachfolgende zum Teil bereits von anderen Autoren klar gestellt sein dürfte. Mit Rücksicht darauf jedoch, daß hier die betreffenden Fragen von einem neuen Gesichtspunkt aus behandelt sind, glaubte ich, von einer für mich sehr umständlichen Durchmusterung der Literatur absehen zu dürfen, zumal zu hoffen ist, daß diese Lücke von anderen Autoren noch ausgefüllt werden wird, wie dies in dankenswerter Weise bei meiner ersten Arbeit über das Relativitätsprinzip durch Hrn. Planck und Hrn. Kaufmann bereits geschehen ist.

### § 1. Über die kinetische Energie eines in gleichförmiger Translation begriffenen, äußeren Kräften unterworfenen starren Körpers.

Wir betrachten einen in gleichförmiger Translationsbewegung (Geschwindigkeit  $v$ ) in Richtung der wachsenden  $x$ -Koordinate eines ruhend gedachten Koordinatensystems ( $x, y, z$ ) befindlichen starren Körper. Wirken äußere Kräfte nicht auf ihn, so ist nach der Relativitätstheorie seine kinetische Energie  $K_0$  gegeben durch die Gleichung<sup>1)</sup>

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 17. p. 917 ff. 1905.

$$K_0 = \mu V^2 \left\{ \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{V}\right)^2}} - 1 \right\},$$

wobei  $\mu$  seine Masse (im gewöhnlichen Sinne) und  $V$  die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum bedeutet. Wir wollen nun zeigen, daß nach der Relativitätstheorie dieser Ausdruck nicht mehr gilt, falls äußere Kräfte auf den Körper wirken, welche einander das Gleichgewicht halten. Um den Fall behandeln zu können, müssen wir voraussetzen, daß jene Kräfte elektrodynamische seien. Wir denken uns daher den Körper starr elektrisiert (mit kontinuierlich verteilter Elektrizität), und es wirke auf ihn ein elektromagnetisches Kraftfeld. Die elektrische Dichte denken wir uns allenthalben als sehr gering und das Kraftfeld als intensiv, derart, daß die den Wechselwirkungen zwischen den elektrischen Massen des Körpers entsprechenden Kräfte gegenüber den vom äußeren Kraftfeld auf die elektrischen Ladungen des Körpers ausgeübten Kräfte vernachlässigt werden können.<sup>1)</sup> Die von dem Kraftfeld auf den Körper zwischen den Zeiten  $t_0$  und  $t_1$  übertragene Energie  $\Delta E$  ist gegeben durch den Ausdruck:

$$\Delta E = \int_{t_0}^{t_1} dt \int v X \frac{\varrho}{4\pi} dx dy dz,$$

wobei das Raumintegral über den Körper zu erstrecken und

$$\varrho = \frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z}$$

gesetzt ist. Diesen Ausdruck transformieren wir nach den in der oben zitierten Abhandlung angegebenen Transformationsgleichungen<sup>2)</sup> auf dasjenige Ort-Zeitsystem  $(\xi, \eta, \zeta, \tau)$ , welches einem relativ zu dem Körper ruhenden, zu  $(x, y, z)$  parallelsichigen Koordinatensystem entspricht. Man erhält so in einer Bezeichnung, welche der in jener Abhandlung benutzten genau entspricht, nach einfacher Rechnung

$$\Delta E = \iiint \beta v X' \frac{\varrho'}{4\pi} d\xi d\eta d\zeta d\tau,$$

1) Wir führen diese Annahme ein, um annehmen zu können, daß die wirkenden Kräfte vermöge der Art, wie sie erzeugt sind, keinen beschränkenden Bedingungen unterworfen seien.

2) A. Einstein, Ann. d. Phys. 17. §§ 3 u. 6. 1905.

wobei  $\beta$  wie dort den Ausdruck

$$\frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{V}\right)^2}}$$

bedeutet. Es ist zu beachten, daß gemäß unseren Voraussetzungen die Kräfte  $X'$  keine beliebigen sein dürfen. Sie müssen vielmehr zu jeder Zeit so beschaffen sein, daß der betrachtete Körper keine Beschleunigung erfährt. Hierfür erhält man nach einem Satze der Statik die notwendige (aber nicht hinreichende) Bedingung, daß von einem mit dem Körper bewegten Koordinatensystem aus betrachtet die Summe der  $X$ -Komponenten der auf den Körper wirkenden Kräfte stets verschwindet. Man hat also für jedes  $\tau$ :

$$\int X' e' d\xi d\eta d\zeta = 0.$$

Wären also die Grenzen für  $\tau$  in dem obigen Integralausdruck für  $\Delta E$  von  $\xi, \eta, \zeta$  unabhängig, so wäre  $\Delta E = 0$ . Dies ist jedoch nicht der Fall. Aus der Transformationsgleichung

$$t = \beta \left( \tau + \frac{v}{V^2} \xi \right)$$

folgt nämlich unmittelbar, daß die Zeitgrenzen im bewegten System sind:

$$\tau = \frac{t_0}{\beta} - \frac{v}{V^2} \xi \quad \text{und} \quad \tau = \frac{t_1}{\beta} - \frac{v}{V^2} \xi.$$

Wir denken uns das Integral im Ausdruck für  $\Delta E$  in drei Teile zerlegt.

Der erste Teil umfasse die Zeiten  $\tau$  zwischen

$$\frac{t_0}{\beta} - \frac{v}{V^2} \xi \quad \text{und} \quad \frac{t_0}{\beta},$$

der zweite Teil zwischen

$$\frac{t_0}{\beta} \quad \text{und} \quad \frac{t_1}{\beta},$$

der dritte zwischen

$$\frac{t_1}{\beta} \quad \text{und} \quad \frac{t_1}{\beta} - \frac{v}{V^2} \xi.$$

Der zweite Teil verschwindet, weil er von  $\xi, \eta, \zeta$  unabhängige Zeitgrenzen hat. Der erste und dritte Teil hat überhaupt nur dann einen bestimmten Wert, wenn die Annahme

gemacht wird, daß in der Nähe der Zeiten  $t = t_0$  und  $t = t_1$  die auf den Körper wirkenden Kräfte von der Zeit unabhängig seien, derart, daß für alle Punkte des starren Körpers zwischen den Zeiten

$$\tau = \frac{t_0}{\beta} - \frac{v}{V^2} \xi \quad \text{und} \quad \tau = \frac{t_1}{\beta}$$

bez. zwischen

$$\tau = \frac{t_1}{\beta} \quad \text{und} \quad \tau = \frac{t_1}{\beta} - \frac{v}{V^2} \xi$$

die elektrische Kraft  $X'$  von der Zeit unabhängig ist. Nennt man  $X_0'$  bez.  $X_1'$  die in diesen beiden Zeiträumen vorhandenen  $X'$ , so erhält man:

$$\Delta E = - \int \frac{v^2}{V^2} \beta \frac{\xi X_1' q'}{4\pi} d\xi d\eta d\zeta + \int \frac{v^2}{V^2} \beta \frac{\xi X_0' q'}{4\pi} d\xi d\eta d\zeta.$$

Nimmt man ferner an, daß am Anfang ( $t = t_0$ ) keine Kräfte auf den Körper wirken, so verschwindet das zweite dieser Integrale. Mit Rücksicht darauf, daß

$$\frac{X_1' q'}{4\pi} d\xi d\eta d\zeta$$

die  $\xi$ -Komponente  $K_\xi$  der auf das Raumelement wirkenden ponderomotorischen Kraft ist, erhält man

$$\Delta E = - \frac{\left(\frac{v}{V}\right)^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{V}\right)^2}} \sum (\xi K_\xi),$$

wobei die Summe über alle Massenelemente des Körpers zu erstrecken ist.

Wir haben also folgendes merkwürdige Resultat erhalten. Setzt man einen starren Körper, auf den ursprünglich keine Kräfte wirken, dem Einflusse von Kräften aus, welche dem Körper keine Beschleunigung erteilen, so leisten diese Kräfte — von einem relativ zu dem Körper bewegten Koordinatensystem aus betrachtet — eine Arbeit  $\Delta E$  auf den Körper, welche lediglich abhängt von der endgültigen Kräfteverteilung und der Translationsgeschwindigkeit. Nach dem Energieprinzip folgt hieraus unmittelbar, daß die kinetische Energie eines Kräfte unterworfenen starren Körpers um  $\Delta E$  größer ist als

die kinetische Energie desselben, ebenso rasch bewegten Körper, falls keine Kräfte auf denselben wirken.

### § 2. Über die Trägheit eines elektrisch geladenen starren Körpers.

Wir betrachten abermals einen starren, starr elektrisierten Körper, welcher eine gleichförmige Translationsbewegung im Sinne der wachsenden  $x$ -Koordinaten eines „ruhenden“ Koordinatensystems ausführt (Geschwindigkeit  $v$ ). Ein äußeres elektromagnetisches Kraftfeld sei nicht vorhanden. Wir wollen indessen jetzt das von den elektrischen Massen des Körpers erzeugte elektromagnetische Feld berücksichtigen. Wir berechnen zunächst die elektromagnetische Energie

$$E_e = \frac{1}{8\pi} \int (X^2 + Y^2 + Z^2 + L^2 + M^2 + N^2) dx dy dz.$$

Zu diesem Zweck transformieren wir diesen Ausdruck unter Benutzung der in der mehrfach zitierten Abhandlung enthaltenen Transformationsgleichungen, indem wir unter dem Integral Größen einführen, welche sich auf ein mit dem Körper bewegtes Koordinatensystem beziehen. Wir erhalten so:

$$E_e = \frac{1}{8\pi} \int \frac{1}{\beta} \left[ X'^2 + \frac{1 + \left(\frac{v}{V}\right)^2}{1 - \left(\frac{v}{V}\right)^2} (Y'^2 + Z'^2) \right] d\xi d\eta d\zeta.$$

Es ist zu beachten, daß der Wert dieses Ausdruckes abhängt von der Orientierung des starren Körpers relativ zur Bewegungsrichtung. Wenn sich daher die gesamte kinetische Energie des elektrisierten Körpers ausschließlich zusammensetzte aus der kinetischen Energie  $K_0$ , welche dem Körper wegen seiner ponderablen Masse zukommt, und dem Überschuß der elektromagnetischen Energie des bewegten Körpers über die elektrostatische Energie des Körpers für den Fall der Ruhe, so wären wir damit zu einem Widerspruche gelangt, wie leicht aus folgendem zu ersehen ist.

Wir denken uns, der betrachtete Körper sei relativ zu dem mitbewegten Koordinatensystem in unendlich langsamer Drehung begriffen, ohne daß äußere Einwirkungen während dieser Bewegung auf ihn stattfinden. Es ist klar, daß diese

Bewegung kräftefrei möglich sein muß, da ja nach dem Relativitätsprinzip die Bewegungsgesetze des Körpers relativ zu dem mitbewegten System dieselben sind wie die Bewegungsgesetze in bezug auf ein „ruhendes“ System. Wir betrachten nun den gleichförmig bewegten und unendlich langsam sich drehenden Körper vom „ruhenden“ System aus. Da die Drehung unendlich langsam sein soll, trägt sie zur kinetischen Energie nichts bei. Der Ausdruck der kinetischen Energie ist daher in dem betrachteten Fall derselbe wie wenn keine Drehung, sondern ausschließlich gleichförmige Paralleltranslation stattfände. Da nun der Körper relativ zur Bewegungsrichtung im Laufe der Bewegung verschiedene (beliebige) Lagen annimmt, und während der ganzen Bewegung das Energieprinzip gelten muß, so ist klar, daß eine Abhängigkeit der kinetischen Energie eines in Translationsbewegung begriffenen elektrisierten Körpers von der Orientierung unmöglich ist.

Dieser Widerspruch wird durch die Resultate des vorigen Paragraphen beseitigt. Die kinetische Energie des betrachteten Körpers kann nämlich nicht berechnet werden wie die eines starren Körpers, auf den keine Kräfte wirken. Wir haben vielmehr gemäß § 1 zu berücksichtigen, daß unser starrer Körper Kräften unterworfen ist, welche ihre Ursache in der Wechselwirkung zwischen den elektrischen Massen haben. Bezeichnen wir also mit  $K_0$  die kinetische Energie für den Fall, daß keine elektrischen Ladungen vorhanden sind, so erhalten wir für die gesamte kinetische Energie  $K$  des Körpers den Ausdruck

$$K = K_0 + \Delta E + (E_e - E_s),$$

wobei  $E_s$  die elektrostatische Energie des betrachteten Körpers im Zustand der Ruhe bedeutet. In unserem Falle hat man

$$\Delta E = -\frac{v^2}{V^2} \beta \frac{1}{4\pi} \int \xi X' \left( \frac{\partial X'}{\partial \xi} + \frac{\partial Y'}{\partial \eta} + \frac{\partial Z'}{\partial \zeta} \right) d\xi d\eta d\zeta,$$

woraus man durch partielle Integration mit Berücksichtigung des Umstandes, daß  $X'$ ,  $Y'$ ,  $Z'$  von einem Potential ableitbar sind, erhält

$$\Delta E = \frac{v^2}{V^2} \beta \frac{1}{8\pi} \int (X'^2 - Y'^2 - Z'^2) d\xi d\eta d\zeta.$$



Berücksichtigt man die im § 1 angegebenen Ausdrücke für  $K_0$  und  $\beta$ , so erhält man für die kinetische Energie des elektrisierten starren Körpers den Ausdruck

$$K = \left( \mu + \frac{E_z}{V^2} \right) \cdot V^2 \left( \frac{1}{\sqrt{1 - \left( \frac{v}{V} \right)^2}} - 1 \right).$$

Dieser Ausdruck ist, wie es sein muß, von der Orientierung des Körpers relativ zur Translationsrichtung unabhängig. Vergleicht man den Ausdruck für  $K$  mit dem für die Energie  $K_0$  eines nicht elektrisch geladenen Körpers

$$K_0 = \mu V^2 \left( \frac{1}{\sqrt{1 - \left( \frac{v}{V} \right)^2}} - 1 \right),$$

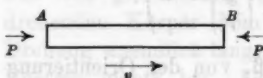
so erkennt man, daß der elektrostatisch geladene Körper eine träge Masse besitzt, welche die des nicht geladenen Körpers um die durch das Quadrat der Lichtgeschwindigkeit dividierte elektrostatische Energie übertrifft. Der Satz von der Trägheit der Energie wird also durch unser Resultat in dem behandelten speziellen Fall bestätigt.

### § 3. Bemerkungen betreffend die Dynamik des starren Körpers.

Nach dem Vorangehenden könnte es scheinen, als ob wir von dem Ziele, eine dem Relativitätsprinzip entsprechende Dynamik der Paralleltranslation des starren Körpers zu schaffen, nicht mehr weit entfernt wären. Man muß sich indessen daran erinnern, daß die im § 1 ausgeführte Untersuchung die Energie des Kräfte unterworfenen starren Körpers nur für den Fall lieferte, daß jene Kräfte zeitlich konstant sind. Wenn zur Zeit  $t_1$  die Kräfte  $X'$  von der Zeit abhängen, so erweist sich die Arbeit  $\Delta E$ , also auch die Energie des starren Körpers, nicht nur als abhängig von denjenigen Kräften, welche zu einer bestimmten Zeit herrschen.

Um die hier vorliegende Schwierigkeit möglichst drastisch zu beleuchten, denken wir uns folgenden einfachen Spezialfall. Wir betrachten einen starren Stab  $AB$ , welcher relativ zu einem Koordinatensystem ( $\xi, \eta, \zeta$ ) ruhe, wobei die Stabachse in der  $\zeta$ -Achse ruhe. Zu einer bestimmten Zeit  $\tau_0$  mögen

auf die Stabenden für ganz kurze Zeit entgegengesetzt gleiche Kräfte  $P$  wirken, während der Stab in allen übrigen Zeiten Kräften nicht unterworfen sei. Es ist klar, daß die genannte, zur Zeit  $\tau_0$  auf den Stab ausgeübte Wirkung eine Bewegung



des Stabes *nicht* erzeugt. Wir betrachten nun genau denselben Vorgang von einem zum vorher benutzten parallelachsigen Koordinatensystem aus, relativ zu welchem

sich unser Stab in der Richtung  $A-B$  mit der Geschwindigkeit  $v$  bewegt. Von dem letztgenannten Koordinatensystem aus beurteilt, wirken nun aber die Kraftimpulse in  $A$  und  $B$  nicht gleichzeitig; der Impuls in  $B$  ist vielmehr gegen den Impuls in  $A$  verspätet um  $l\beta(v/V^2)$  Zeiteinheiten, wobei  $l$  die (ruhend gemessene) Stablänge bedeutet. Wir sind also zu dem folgenden sonderbar aussehenden Resultat gekommen. Auf den bewegten Stab  $AB$  wirkt zuerst in  $A$  ein Kraftimpuls und darauf nach einiger Zeit ein entgegengesetzter in  $B$ . Diese beiden Kraftimpulse kompensieren einander derart, daß die Bewegung des Stabes durch sie nicht modifiziert wird. Noch merkwürdiger erscheint der Fall, wenn wir nach der Energie des Stabes fragen zu einer Zeit, in welcher der Impuls in  $A$  bereits vorbei ist, während der Impuls in  $B$  noch nicht zu wirken begonnen hat. Der Impuls in  $A$  hat auf den Stab Arbeit übertragen (weil der Stab bewegt ist); um diese Arbeit muß sich also die Energie des Stabes vermehrt haben. Gleichwohl hat sich weder die Geschwindigkeit des Stabes noch sonst eine auf ihn Bezug habende Größe, von der wir die Energiefunktion des Stabes abhängen lassen könnten, geändert. Es scheint also eine Verletzung des Energieprinzipes vorzuliegen.

Die *prinzipielle* Lösung dieser Schwierigkeit liegt auf der Hand. Indem wir implizite annehmen, durch die auf den Stab wirkenden Kräfte und durch die in demselben Augenblick herrschende Stabgeschwindigkeit den Momentanzustand des Stabes vollständig bestimmen zu können, nehmen wir an, daß ein Geschwindigkeitszuwachs des Körpers durch die ihn erzeugende, irgendwo am Körper angreifende Kraft *momentan* erzeugt werde, daß also die Ausbreitung der auf einen Punkt des Körpers ausgeübten Kraft über den ganzen Körper keine

Zeit erfordere. Eine derartige Annahme ist, wie nachher gezeigt wird, mit dem Relativitätsprinzip nicht vereinbar. Wir sind also in unserem Falle offenbar genötigt, bei Einwirkung des Impulses in  $A$  eine Zustandsänderung unbekannter Qualität im Körper anzunehmen, welche sich mit endlicher Geschwindigkeit in demselben ausbreitet und in kurzer Zeit eine Beschleunigung des Körpers bewirkt, falls innerhalb dieser Zeit nicht noch andere Kräfte auf den Körper wirken, deren Wirkungen die der erstgenannten kompensieren. Wenn also die Relativitätselektrodynamik richtig ist, sind wir noch weit davon entfernt, eine Dynamik der Paralleltranslation des starren Körpers zu besitzen.

Wir wollen nun zeigen, daß nicht nur die Annahme momentaner Ausbreitung irgend einer Wirkung, sondern allgemeiner jede Annahme von der Ausbreitung einer Wirkung mit Überlichtgeschwindigkeit mit der Relativitätstheorie nicht vereinbar ist.

Längs der  $x$ -Achse eines Koordinatensystems  $(x, y, z)$  erstrecke sich ein Materialstreifen, relativ zu welchem sich eine gewisse Wirkung mit der Geschwindigkeit  $W$  fortzupflanzen vermöge, und es möge sowohl in  $x = 0$  (Punkt  $A$ ) als auch in  $x = +l$  (Punkt  $B$ ) sich je ein relativ zum Koordinatensystem  $(x, y, z)$  ruhender Beobachter befinden. Der Beobachter in  $A$  sende vermittelt der oben genannten Wirkung Zeichen zu dem Beobachter in  $B$  durch den Materialstreifen, welcher letzterer nicht ruhe, sondern sich mit der Geschwindigkeit  $v$  ( $< V$ ) in der negativen  $x$ -Richtung bewege. Das Zeichen wird dann, wie aus § 5 (l. c.) hervorgeht, mit der Geschwindigkeit

$$\frac{W - v}{1 - \frac{Wv}{V^2}}$$

von  $A$  nach  $B$  übertragen. Die Zeit  $T$ , welche zwischen Zeichengebung in  $A$  und Zeichenempfang in  $B$  verstreicht, ist also

$$T = l \frac{1 - \frac{Wv}{V^2}}{W - v}.$$

Die Geschwindigkeit  $v$  kann jeglichen Wert annehmen, der kleiner ist als  $V$ . Wenn also  $W > V$  ist, wie wir angenommen haben, so kann man  $v$  stets so wählen, daß  $T < 0$  ist. Dies Resultat besagt, daß wir einen Übertragungs-

mechanismus für möglich halten müßten, bei dessen Benutzung die erzielte Wirkung der (etwa von einem Willensakt begleiteten) Ursache *vorangeht*. Wenn dies Resultat auch, meiner Meinung nach, rein logisch genommen keinen Widerspruch enthält, so widerstreitet es doch so unbedingt dem Charakter unserer gesamten Erfahrung, daß durch dasselbe die Unmöglichkeit der Annahme  $W > V$  zur Genüge erwiesen ist.

§ 4. Über die Energie eines Systems, welches aus einer Anzahl kräftefrei bewegter Massenpunkte besteht.

Betrachtet man den Ausdruck für die kinetische Energie  $k$  eines mit der Geschwindigkeit  $v$  bewegten Massenpunktes ( $\mu$ )

$$k = \mu V^2 \left\{ \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{V}\right)^2}} - 1 \right\},$$

so fällt auf, daß dieser Ausdruck die Gestalt einer Differenz besitzt. Es ist nämlich

$$k = \left| \mu V^2 \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{V}\right)^2}} \right|_{v=0}^{v=v}.$$

Frägt man nicht speziell nach der kinetischen Energie, sondern nach der Energie  $\varepsilon$  des bewegten Massenpunktes schlechtweg, so ist  $\varepsilon = k + \text{konst.}$  Während man nun in der klassischen Mechanik die willkürliche Konstante in dieser Gleichung am bequemsten verschwinden läßt, erhält man in der Relativitätsmechanik den einfachsten Ausdruck für  $\varepsilon$ , indem man den Nullpunkt der Energie so wählt, daß die Energie  $\varepsilon_0$  für den ruhenden Massenpunkt  $\mu V^2$  gesetzt wird.<sup>1)</sup> Man erhält dann

$$\varepsilon = \mu V^2 \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{V}\right)^2}}.$$

An dieser Wahl des Nullpunktes der Energie werden wir im folgenden festhalten.

1) Es ist zu beachten, daß die vereinfachende Festsetzung  $\mu V^2 = \varepsilon_0$  zugleich der Ausdruck des Prinzips der Äquivalenz von Masse und Energie ist, und daß im Falle des masselosen elektrisierten Körpers  $\varepsilon_0$  nichts anderes ist als seine elektrostatische Energie.

Wir führen nun wieder die zwei stets relativ zueinander bewegten Koordinatensysteme  $(x, y, z)$  und  $(\xi, \eta, \zeta)$  ein. Relativ zu  $(\xi, \eta, \zeta)$  sei ein Massenpunkt  $\mu$  mit der Geschwindigkeit  $w$  bewegt in einer Richtung, welche mit der positiven  $\xi$ -Achse den Winkel  $\varphi$  bilde. Unter Benutzung der in § 5 (l. c.) hergeleiteten Beziehungen läßt sich leicht die Energie  $\varepsilon$  des Massenpunktes, bezogen auf das System  $(x, y, z)$  bestimmen. Man erhält

$$\varepsilon = \mu V^2 \frac{1 + \frac{v w \cos \varphi}{V^2}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{V^2}} \sqrt{1 - \frac{w^2}{V^2}}}.$$

Sind mehrere Massenpunkte vorhanden, denen verschiedene Massen, Geschwindigkeiten und Bewegungsrichtungen zukommen, so erhalten wir für deren Gesamtenergie  $E$  den Ausdruck

$$E = \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{V}\right)^2}} \left\{ \sum \mu V^2 \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{w}{V}\right)^2}} \right\} + \frac{v}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{V}\right)^2}} \left\{ \sum \frac{\mu w \cos \varphi}{\sqrt{1 - \left(\frac{w}{V}\right)^2}} \right\}.$$

Bis jetzt haben wir über den Bewegungszustand des Systems  $(\xi, \eta, \zeta)$  relativ zu den bewegten Massen nichts festgesetzt. Wir können und wollen hierüber nun folgende, den Bewegungszustand von  $(\xi, \eta, \zeta)$  eindeutig bestimmende Bedingungen festsetzen:

$$\sum \frac{\mu w_{\xi}}{\sqrt{1 - \left(\frac{w}{V}\right)^2}} = 0, \quad \sum \frac{\mu w_{\eta}}{\sqrt{1 - \left(\frac{w}{V}\right)^2}} = 0, \\ \sum \frac{\mu w_{\zeta}}{\sqrt{1 - \left(\frac{w}{V}\right)^2}} = 0,$$

wobei  $w_{\xi}$ ,  $w_{\eta}$ ,  $w_{\zeta}$  die Komponenten von  $w$  bezeichnen. Dieser Festsetzung entspricht in der klassischen Mechanik die Bedingung, daß das Bewegungsmoment des Massensystems in bezug auf  $(\xi, \eta, \zeta)$  verschwinde. Dann erhalten wir

$$E = \left( \sum \mu V^2 \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{w}{V}\right)^2}} \right) \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{V}\right)^2}},$$

oder, indem man die Energie  $E_0$  des Systems relativ zum System  $(\xi, \eta, \zeta)$  einführt:

$$E = \frac{E_0}{V^2} \cdot V^2 \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{V}\right)^2}}.$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit dem für die Energie eines mit der Geschwindigkeit  $v$  bewegten Massenpunktes

$$\varepsilon = \mu V^2 \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{V}\right)^2}},$$

so erhält man folgendes Resultat: In bezug auf die Abhängigkeit der Energie vom Bewegungszustand des Koordinatensystems, auf welches die Vorgänge bezogen werden, läßt sich ein System gleichförmig bewegter Massenpunkte ersetzen durch einen einzigen Massenpunkt von der Masse  $\mu = E_0/V^2$ .

Ein System bewegter Massenpunkte besitzt also — als Ganzes genommen — desto mehr Trägheit, je rascher die Massenpunkte relativ zueinander bewegt sind. Die Abhängigkeit ist wieder gegeben durch das in der Einleitung angegebene Gesetz.

Bern, Mai 1907.

(Eingegangen 14. Mai 1907.)

### 13. Über die van der Waalssche Formel; von K. Fuchs.

O. Lehmann kämpft in einem Artikel<sup>1)</sup> für die Auffassung, daß ein Wechsel der Aggregatsform notwendig mit einer Veränderung der Moleküle verbunden sei. Da der Artikel an mich gerichtet ist, muß ich nun wohl in dieser Frage auch Stellung nehmen.

1. O. Lehmann wirft mir zunächst vor, ich hätte<sup>2)</sup> keinen seiner aus Tatsachen geschöpften Gründe gegen die Konstanz der Moleküle widerlegt. Das ist richtig; ich habe auch die Konstanz der Moleküle nie behauptet; ich habe sogar eine Theorie der kristallographischen Polymorphie auf Grund *veränderlicher* Moleküle gezeichnet.

O. Lehmann fährt fort: „K. Fuchs versucht nur, meine Ansicht über die Natur des kritischen Zustandes mit der Theorie von van der Waals zu kombinieren, was unmöglich ist.“ Das habe ich nicht versucht.

Das Verhältnis zwischen O. Lehmann, van der Waals und mir läßt sich folgendermaßen darlegen. Wenige Jahre nach van der Waals, ohne Kenntnis von van der Waals und ohne Kenntnis von O. Lehmann wollte ich mir den Unterschied von Dampf und Flüssigkeit klar machen und versuchte die Rechnung zunächst durch die Annahme *unveränderlicher* Moleküle zu vereinfachen. Ich dachte, zwischen der Flüssigkeit und dem darüber liegenden Dampfe müsse eine Übergangsschicht liegen, in der die Kurve der Dichtigkeit ein stetiges Gefälle hat. Da berechnete ich denn den Binnendruck für den allgemeinen Fall, d. h. für einen Punkt, wo die Kurve ein Gefälle hat, und fand drei Glieder: eines das nur von der Dichte im betreffenden Punkte abhängt; eines das vom Gefälle, und eines das von der Gefällsänderung abhängig ist. (Ich fand eigentlich auch mehr Glieder, z. B. für den Fall

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 22. p. 469. 1907.

2) K. Fuchs, Ann. d. Phys. 21. p. 393 u. p. 814. 1906.



einer nicht ebenen, sondern sphärisch gekrümmten Flüssigkeitsoberfläche, doch kümmern uns gegenwärtig nur die genannten drei Glieder.) Als ich nun die Gleichgewichtsbedingung aufstellte, daß in jedem Punkte im Inneren des geschlossenen Gefäßes die Expansivkraft, die Kontraktivkraft (Binnendruck) und der äußere Druck des eingeschlossenen Stoffes die Summe Null geben müssen, da fand es sich, daß meine Zustandsgleichung anstandslos den ganzen Verlauf der Dichtigkeitskurve *lückenlos* gab und überall *stabiles* Gleichgewicht nachwies. Einen kritischen Zustand kennt meine Gleichung nicht. Da war es klar, daß die Beziehungen zwischen Flüssigkeit und Dampf sich *schon* unter der Annahme unveränderlicher Moleküle durch eine Zustandsgleichung mathematisch veranschaulichen ließen. Damit ist aber keineswegs gesagt, daß das *nur* unter der Annahme unveränderlicher Moleküle möglich sei.

van der Waals war minder glücklich. Er fand für den Binnendruck nur das erste Glied, nicht aber auch die beiden anderen, die das Gefälle und die Gefällsänderung, also den ersten und zweiten Differentialquotienten enthielten. Das Fehlen dieser zwei Glieder hat nun alles Unheil angerichtet. Während meine Gleichung eine Differentialgleichung ist, die eine zusammenhängende, stetige Dichtigkeitskurve gibt, ist die Gleichung von van der Waals eine algebraische Gleichung dritten Grades, die nur *drei* Gleichgewichtsdichten angibt; sie sind identisch mit den Gleichgewichtsdichten, die meine Gleichung in den drei Fällen gibt, wo die beiden Gefällsglieder von selbst aus meiner Gleichung ausfallen. van der Waals fand also von der ganzen Dichtigkeitskurve nur erstens die geradlinige Strecke, die der homogenen Flüssigkeit *unterhalb* der Übergangsregion entspricht, und wo beide Gefällsglieder gleich Null werden; er fand zweitens die geradlinige Strecke, die dem homogenen Dampf *oberhalb* der Übergangsregion entspricht, wo ebenfalls beide Gefällsglieder gleich Null werden; er fand drittens von der ganzen Übergangskurve nur einen einzigen isolierten *Punkt* in der Gegend des Wendepunktes, wo meine beiden Gefällsglieder einander als gleich und entgegengesetzt aufheben; die ganze Übergangskurve fehlt, mit Ausnahme des einen isolierten Punktes der kritischen Dichte. Die beiden Lücken zwischen diesem isolierten Punkt

und den beiden geradlinigen Kurvenstrecken sind die Bresche, gegen die O. Lehmann vorgeht.

O. Lehmann greift ein; ich gebe seine Worte und meine Bemerkungen:

O. L.: „Gewöhnlich wird angenommen, daß van der Waals der Nachweis der Identität von Flüssigkeits- und Gasmolekülen gelungen sei.“

F. Ein Mathematiker würde sagen, die Möglichkeit der Identität von Flüssigkeits- und Gasmolekülen sei nachgewiesen.

O. L.: „In solchem Falle (d. h. wenn die Moleküle unveränderlich wären) müßte der Formel entsprechend die Kontinuität der Kurve bestehen.“

F. Nur wenn wir die Sicherheit haben, daß die Formel vollständig ist. Wenn wir von einer vollständigen Formel

$$f(y) + f_1(xy)y' + f_2(xy)y'' + \dots = c$$

links nur das erste Glied besitzen, dann gibt uns die Restgleichung  $f(y) = c$  alle Werte von  $y$ , bei denen die Differentialquotienten  $y'y'' \dots$  gleich Null sind oder die Summe der betreffenden Glieder gleich Null ist. Wir haben dann von der ganzen kontinuierlichen Kurve nur einzelne Punkte oder Strecken, also ein diskontinuierliches Bild. Das ist der Fall der van der Waalsschen Formel. Richtig sind aber die wenigen gefundenen Werte.

O. L.: „Tatsächlich besteht diese Kontinuität nicht, somit ist die Identität (d. h. die Unveränderlichkeit der Moleküle) ausgeschlossen.“

F. Die Diskontinuität der van der Waalsschen Kurve kommt nur vom Fehlen zweier Glieder in der Gleichung und beweist nichts gegen die angenommene Konstanz der Moleküle; sowie man die beiden fehlenden Glieder einsetzt, verschwindet die Diskontinuität, die Bresche, gegen die O. Lehmann vorgeht, schließt sich, und der Kampf ist voraussichtlich aus.

O. L.: „Nur die von mir (1877) angegebene Auffassung ist zulässig (wonach Dampf und Flüssigkeit aus verschiedenen Molekülen bestehen und sich gegenseitig lösen).“

F. Die Formel von van der Waals beweist, daß konstante Moleküle möglich sind, beweist aber nicht, daß O. Lehmanns Annahme unmöglich ist. Mehr würde ich nicht sagen.

O. L.: „Aus der Annahme der Verschiedenheit der Gas- und Flüssigkeitsmoleküle *Kontinuität* der Zustandskurve ableiten, d. h. meine Annahme mit derjenigen von van der Waals vereinigen zu wollen, ist zwecklos.“

Das gilt mir. — Ich habe *keine* Verschiedenheit der Moleküle angenommen; ich habe einmal zu meiner eigenen Orientierung eine Zustandsgleichung abgeleitet, und da ergab es sich, daß in der Gleichung von van der Waals zwei Glieder fehlen. Das ist alles. O. Lehmann war mir damals unbekannt. Die zwecklose Vereinigung von van der Waals' und O. Lehmanns Auffassungen habe ich also nicht gewollt, nicht versucht.

Die Gleichung von van der Waals spricht also weder *gegen*, noch *für* O. Lehmanns Theorie der Wechsellösung. Die Gleichung von van der Waals hat aber vorderhand den Vorteil, daß sie Zahlenwerte liefert, sehr viele Erscheinungen unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt stellt und mathematisch veranschaulicht; den Forscher davor bewahrt, für allerlei Einzelercheinungen überflüssige Einzelerklärungen zu suchen, und ihm sehr nützliche Anregungen und Fingerzeige gibt, wo es etwas zu entdecken gibt. Selbst wenn einst O. Lehmanns Annahme veränderlicher Moleküle allgemein als richtig anerkannt wird, wird der Grundgedanke der van der Waals'schen Formel, daß der äußere Druck an jedem Punkte gleich dem Exzeß der Expansionskraft über die Kontraktionskraft sein muß, in Geltung bleiben, nur werden die algebraischen Ausdrücke für diese beiden Kräfte nicht mehr so einfach sein, wie in der heutigen Formel. Die heutige van der Waals'sche Formel wird dann für die Molekularphysik dieselbe didaktische Bedeutung haben, wie das Bild eines Sonnensystems mit kreisförmigen oder mit rein elliptischen Planetenbahnen für die Astronomie.

2. Irgendwo sage ich von einer Schicht Schrotkugeln: „Die *Schicht* gravitiert also nach dem Dreiecksgitter und nach der Sechseckform.“ Dazu bemerkt O. Lehmann: „Von einem ‚Gravitieren‘ der Moleküle, d. h. von einer *Abnahme* ihrer Anziehungskraft mit der Entfernung kann keine Rede sein, denn in diesem Falle wäre ein (stabiles) Gleichgewicht zwischen Expansivkraft und Binnendruck unmöglich. . . . Es müßte

Dehnung eines elastischen Körpers Verflüchtigung desselben bewirken, Stauchung Zusammenschrumpfen bis zur Berührung der Moleküle, falls die Moleküle gegeneinander „gravitieren“ würden.“ O. Lehmann sagt also, das Gleichgewicht müßte dann ein *labiles* sein.

Das ist ein weit schwererer Angriff gegen van der Waals, als alles bisher Behandelte, und ich halte es für notwendig, die Tragweite dieser Worte darzulegen.

Die Moleküle einer *Flüssigkeit* haben wahrscheinlich schwache, aber verhältnismäßig weit wirkende Anziehungskraft, so daß in die Wirkungssphäre eines Moleküles sehr *viele* Nachbarmoleküle fallen. Auf jedes Molekül wirken dann sehr viele schwache Kräfte in sehr verschiedenen Richtungen und heben einander fast vollständig auf, ihre Resultierende ist so gut wie Null. Die freie Beweglichkeit der Moleküle wird dann durch die Molekularkräfte so gut wie gar nicht behindert; sie ist experimentell überhaupt nicht nachweisbar.

Nehmen wir nun an, der Wirkungsradius der Molekularkräfte werde immer kleiner, die Intensität der Kräfte aber vielleicht immer größer. Dann wird die Anzahl der auf jedes einzelne Molekül wirkenden Kräfte immer kleiner, das gegenseitige Aufheben der Kräfte immer unvollständiger, es ergeben sich an den einzelnen Molekülen immer größere Resultierende; da die Molekularkräfte immer paarweise auftreten, entstehen auf diese Weise immer stärkere Bindungen und Kuppelungen zwischen den Molekülen, die einer gleitenden Deformation immer stärkeren Widerstand entgegensetzen; die Flüssigkeit wird immer zäher und fester, sie erstarrt; wenn sich aber die Molekularanziehungen endlich nur mehr auf die allernächsten Nachbarmoleküle erstrecken, dann heben sich die Kräfte an den einzelnen Molekülen am allerunvollständigsten auf; dann sind die Kuppelungen zwischen den Molekülen am stärksten; der Körper ist am härtesten und sprödesten geworden.<sup>1)</sup>

1) Bei steigender Temperatur, also zunehmenden kalorischen Schwingungen, ändern die Resultierenden an den einzelnen Molekülen immer schneller Richtung und Intensität; sie verlieren dadurch immer mehr ihre Wirksamkeit, und der Körper wird einer Flüssigkeit immer ähnlicher. Wenn die Moleküle *ungleich* sind, hat das ein *allmähliches* Weichwerden und Schmelzen des Körpers zur Folge. Das ist aber wieder ein Gedanke für sich.

Es ist schon jetzt erkennbar, daß O. Lehmanns Bild am besten auf solche harte, spröde Körper, auf Stahl, Quarz, Glas u. dgl. paßt. Dennoch wollen wir den Gedanken zuerst im Interesse von van der Waals' Formel an Flüssigkeiten messen.

Die Kontraktivkraft (Binnendruck) in van der Waals' Formel ist tatsächlich unter der Annahme eines *großen* Wirkungsradius der Molekularkräfte berechnet worden, und man hat für den Binnendruck den folgenden Ausdruck gefunden:

$$\frac{2\pi}{3v^2} \int_{r_1}^{\infty} f(r) r^3 dr.$$

Hier ist  $v$  das Volumen der Masseneinheit der Flüssigkeit, und  $f(r)$  ist das Gesetz der zwischen den Grenzen  $r_1$  und  $r_2$  wirkenden Molekularkraft.

Dieser Ausdruck spricht *gegen* O. Lehmann. Er besagt, daß das Gesetz der Molekularkraft ganz *gleichgültig* ist und ganz aus der Rechnung fällt. Mag die Kraft mit der Entfernung wachsen oder abnehmen oder schwanken, für die Kontraktivkraft gibt sie doch lediglich eine Konstante, eben den numerischen Wert des bestimmten Integrales. Ferner besagt der Ausdruck, daß die Kontraktivkraft, mag das Gesetz der Molekularanziehung wie immer lauten, jedenfalls mit wachsendem Volumen  $v$  quadratisch *abnimmt*, mit schwindendem Volumen  $v$  quadratisch *zunimmt*, denn  $v^2$  steht im Nenner. Wenn ich recht verstehe, ist es aber gerade das, was O. Lehmann für unannehmbar erklärt, daß der Binnendruck mit wachsendem Volumen abnehmen sollte.

Unser Ausdruck sagt, daß das Gesetz des Binnendruckes als Funktion des Volumens  $v$  für *alle Flüssigkeiten dasselbe* ist: der Binnendruck ist dem Quadrat des Volumens umgekehrt proportional, mögen die Flüssigkeiten noch so verschiedene Molekularkräfte haben. Dieses wichtige Gesetz wäre über den Haufen geworfen, der praktische Wert der van der Waalsschen Formel wäre wesentlich vermindert, wenn O. Lehmann recht hätte.

Wer van der Waals' Formel versteht, erkennt auch sofort den Fehler in O. Lehmanns Gedankengang: O. Leh-

mann übersieht, daß bei Stauchung (Verdichtung) der Flüssigkeit der Binnendruck wohl zunimmt, die Expansionskraft aber noch *viel schneller* zunimmt, so daß sie dennoch die Übermacht erlangt. Ebenso würde bei gewaltsamer Volumvergrößerung der Binnendruck wohl abnehmen, die Expansionskraft aber noch *viel schneller* abnehmen, so daß die Kontraktivkraft das Übergewicht erlangt.

Bei Flüssigkeiten bleibt also von O. Lehmanns Gedanken nichts übrig, bei starren, spröden Körpern aber wenig.

O. Lehmann sagt: „Erstarrung einer Flüssigkeit ist nur möglich, wenn die Natur der Moleküle sich ändert, und damit die Wirkungsweise ihrer Kräfte. K. Fuchs will auch das nicht zugeben.“ — O. Lehmann irrt. Das soeben Gesagte zeigt, daß ich für die einfachste Erklärung des Erstarrens eine Änderung der Molekularkräfte, also eine Änderung der Moleküle halte. Ich gehe sogar weiter: ich sage, eine *Flüssigkeit* kann sich aus einer übersättigten Lösung nur dann in *makroskopischen* Tropfen (Mengen) ausscheiden, wenn mit der Ausscheidung auch eine gleichzeitige Änderung der Moleküle verbunden ist. Diese Behauptung stützt sich auf eine Formel, die ebenso positiv ist, wie meine Zustandsgleichung. O. Lehmann mag daraus ersehen, daß ich ihm im Kampfe für die Veränderlichkeit der Moleküle ein Genosse bin; nur van der Waals' Formel halte ich blank.

Preßburg, 14. April 1907.

(Eingegangen 19. April 1907.)



#### 14. *Bestimmung des Widerstandes und der Kapazität mit Gleichstrom und Telephon;* von G. Athanasiadis.

Wir bedienen uns zur Bestimmung von Widerständen und Kapazitäten des Wechselstromes unter Zuhilfenahme der Wheatstoneschen Brücke. Statt dessen können wir auch von dem Gleichstrom einer Stadtleitung Gebrauch machen, welcher von Gleichstrom-Dynamomaschinen herrührt.

Dieser Strom ist ondulatorisch, und beim Einschalten eines Telephones mit passendem Widerstande in den Stromkreis wird ein Ton von konstanter Höhe wahrgenommen, dessen Schwingungszahl gleich der Anzahl Kollektorlamellen ist, welche in 1 Sek. bei jeder Bürste vorbeistreichen. Dieser Ton ist äußerst rein, verstärkt sich und wird selbst von der Entfernung hörbar, wenn wir die Stärke des durch das Telephon gehenden Stromes vergrößern.

Ein solcher Ton kann auch erzeugt werden, wenn wir in den Stromkreis einen Kondensator von großer Kapazität oder zusammen einen Kondensator und ein Telephon einschalten.

Es ist also leicht, bei allen denjenigen Messungen von Widerstand und Kapazität, bei welchen wir Telephon und Wechselströme benutzen, auch Gleichströme anzuwenden. Davon ausgehend, haben wir auch durch eine große Versuchsreihe und strenge Kontrolle der verschiedenen üblichen Methoden und deren Versuchsergebnisse bestätigt, daß die Messung unter Anwendung von Gleichströmen mit derselben Genauigkeit geschehen kann und geschieht wie mit Wechselströmen.

Zu diesem Zwecke nehmen wir eine Wheatstone-Kirchhoffsche Drahtbrücke (Konstruktion Hartmann & Braun, Nr. 389 I oder Nr. 389 a) ohne Induktorien. Mit der Brücke wird ein Kondensator  $C$  von 1 Mikrof. (mit der Teilung von 0,1—1), eine leicht schmelzbare Sicherung  $S$  und Regulierwiderstand  $R_1$  von 1500—2000 Ohm nach nachstehendem Schema zusammengeschaltet.



Die ganze Einrichtung ist sehr kompensiös und leicht transportabel. Der Stadtstrom wird direkt an den am Unterteil des Brückenkastens sich befindenden Klemmen *a*, *b* geschaltet.

Sie wird auf folgende Weise benutzt:

A. Zur Bestimmung eines Widerstandes ohne Selbstinduktion.

B. Zur Bestimmung des Widerstandes von Elektrolyten nach den Methoden von Kohlrausch<sup>1)</sup> und Nernst.<sup>2)</sup>

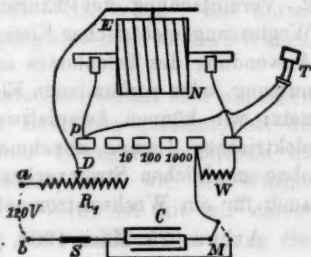
C. Zur Bestimmung der Kapazität von Kondensatoren im Vergleich zu einer bekannten Kapazität (Palaz).

D. Überhaupt zu allen solchen Messungen, bei welchen Induktorium und Telephon gebraucht werden.<sup>3)</sup>

Ad A. bedienen wir uns des Gleichstromes unter Ausschaltung des Kondensators *C* mittels des Umschaltknopfes *M*. Die Stromstärke soll dabei 0,5 bis 0,1 Amp. betragen. Bei intensiverem Strom ist die Bestimmung der Lage, bei welcher der Ton aufhört, sehr leicht, sonst wird diese Lage als Mittel zwischen zwei benachbarten Stellungen, bei welchen der Ton hörbar zu werden beginnt, festgestellt.

Diese Messung kann auch beim Ausschalten des Widerstandes *R<sub>1</sub>* durch Verlegen des Gleitschiebers *D* und Einschalten des Kondensators *C* in den Stromkreis geschehen. In diesem Falle findet kein wesentlicher Verbrauch von Gleichstrom statt, was auch vorteilhafter ist. Die Schätzung von Widerständen bis zu 1000 Ohm geschieht mit einer Annäherung von 0,001.

Ad B. wird stets der Kondensator *C* behufs Vermeidung von Elektrolyse eingeschaltet. Die Messung geschieht mit derselben Genauigkeit wie auch bei Wechselströmen (Kohlrausch).



1) F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys. § 96. I.

2) W. Nernst, Zeitschr. für physik. Chem. 14. p. 642. 1894; M. Maltby, l. c. 18. p. 133. 1895.

3) F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys. § 97. 5, 6.

Die vorliegende Einrichtung der Brücke gestattet auch leicht die Messung einer Kapazität durch Vergleich derselben mit der bekannten Kapazität  $C$ , indem wir die unbekannte Kapazität zwischen  $b$  und  $p$  einschalten. Die zwei Widerstandsabzweigungen werden auf dem Drahte  $EN$  genommen. Diese Messung geschieht mit Annäherung von 0,002. Auch zur Messung des Widerstandes von schlechtleitenden Flüssigkeiten kann diese Methode benutzt werden.

Zu allen diesen Messungen wird gewöhnlich Gleichstrom von 110 oder 220 Volt Potentialdifferenz genommen. Gleichstrom einer Dynamomaschine von jedem anderen Voltage kann auch benutzt werden, der Ton wird jedoch stärker bei höherer Spannung.

In der Verwendung des Gleichstromes anstatt der Wechselströme liegen folgende Vorteile: 1. Schnelligkeit der Messung. 2. Vereinfachung der Einrichtung und der Messung durch Weglassung elektrischer Elemente und Induktorien, und durch Anwendung des Telephones anstatt des Galvanometers. 3. Benutzung jeder vorhandenen Elektrizitätsquelle von einem Stadtnetz: wir können beispielsweise dazu den Strom von einer elektrischen Lampe abnehmen. 4. Ausführung der Messung ohne merklichen Stromverbrauch. 5. Die Brücke kann dann auch für ein Wechselstromnetz verwendet werden.

Athen, 25. März 1907.

(Eingegangen 3. April 1907.)

**15. Zur Frage  
der Wellenlänge der Röntgenstrahlen. II;  
von J. D. van der Waals jr.**

Im dritten Hefte dieser Annalen<sup>1)</sup> habe ich die Vermutung ausgesprochen, daß die große Abweichung des von Hrn. W. Wien<sup>2)</sup> aus der Energie berechneten Wertes der Wellenlänge der Röntgenstrahlen von dem von Haga und Wind ermittelten Werte daher rührt, daß die Annahme Wiens, daß die Elektronen an der Antikathode eine einmalige Verzögerung erleiden, nicht zutrifft, sondern daß vielmehr die Elektronen in einer Zickzackbewegung ihre Geschwindigkeit allmählich einbüßen. Hr. Wien<sup>3)</sup> hat darauf erwidert, daß eine Zickzackbewegung eine noch kleinere Wellenlänge veranlassen würde.

Der scheinbare Meinungsunterschied beruht aber auf einem Mißverständnis. Ich hatte eine Bewegung gemeint, bei der das Elektron die Richtung seiner Bewegung mehrmals um einen beträchtlichen Winkel ändert, etwa wie die Wärmebewegung eines Gasmolekels. Hr. Wien ist mit mir einverstanden, daß die Voraussetzung einer solchen Bewegung eine größere Wellenlänge ergeben würde. Er hat aber, wie er so freundlich war mir brieflich mitzuteilen, unter „Zickzackbewegung“ eine solche verstanden, bei der an jeder Ecke der Geschwindigkeitsverlust viel beträchtlicher ist, wie die Richtungsänderung, oder genauer, bei der die der Geschwindigkeit entgegengerichtete Komponente der Beschleunigung viel beträchtlicher ist, wie die zur Geschwindigkeit senkrechte Komponente. Diese Voraussetzung führt ohne Zweifel zu einer kleineren Wellenlänge.

Zum richtigen Verständnisse meiner Ansicht möchte ich noch die folgenden Sätze aussprechen.

- 
- 1) J. D. van der Waals jr., Ann. d. Phys. 22. p. 603. 1907.  
2) W. Wien, Ann. d. Physik 18. p. 991. 1905.  
3) W. Wien, Ann. d. Physik 22. p. 798. 1907.

1. Wenn man voraussetzt, daß die Atome der Antikathode aus Elektronen bestehen, deren Durchmesser klein gegen ihren gegenseitigen Abstand ist, so daß die Kathodenstrahlelektronen sie frei durchlaufen können, und nur dann beträchtliche Krafteinwirkungen erleiden, wenn sie zufällig sehr nahe an einem sie anziehenden oder abstoßenden, positiven oder negativen Elektron der Antikathode vorüberfliegen, so sind die tangentiellen Kräfte keineswegs klein gegen die zur Bewegungsrichtung senkrechten und ist es also unmöglich, aus der Energie auf die Wellenlänge der Röntgenstrahlen zu schließen.

2. Wenn man also die Wellenlänge aus der Energie berechnen will, muß man außer den elektrischen Anziehungen und Abstoßungen noch andere Kräfte annehmen.

3. Die Ergebnisse der Messungen der Wellenlänge, der Energie und der Polarisierung der Röntgenstrahlen sprechen für die Voraussetzung sub 1.

4. Hr. Wind<sup>1)</sup> hat darauf aufmerksam gemacht, daß auch die Elektronen der Antikathode unter dem Einflusse vorüberfliegender Kathodenstrahlen Energie ausstrahlen. Dies wird unzweifelhaft zutreffen. Meines Erachtens aber wird wahrscheinlich der größere Teil der Energie der Röntgenstrahlen von den Kathodenstrahlelektronen, und nur der kleinere Teil von den Elektronen der Antikathode herrühren.

1) C. H. Wind, Versl. Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam 15. p. 855. 1907.

(Eingegangen 1. Mai 1907.)

## 16. *Sprechender Kondensator;*

*von T. Argyropoulos.*

Es ist mir gelungen, die Wiedergabe der vor einem Mikrophon gesprochenen Worte durch einen Kondensator zu erreichen, und zwar auf folgende Weise.

Die eine Spule (1) eines Transformators, welcher aus einem weichen Eisenkerne und zwei Spiralen (1 : 10) von Kupferdraht besteht, wird in den Stromkreis einer aus einem Mikrophon und zwei Akkumulatoren bestehenden Mikrophonbatterie eingeschaltet. Die zweite Spule (10) des Transformators ist einerseits mit der einen Belegung eines Kondensators (0,5 Mikrof.), und andererseits mit dem einen Pol einer konstanten Stromquelle verbunden, während die andere Belegung des Kondensators mit dem anderen Pol dieser Stromquelle in Berührung steht.

Der benutzte Kondensator besteht aus dünnen Stanniolblättern und aus Blättern paraffinierten Papiers. Das Mikrophon wurde in einem geschlossenen Zimmer aufgestellt, der Transformator mit der Batterie in einem zweiten und der Kondensator in einem dritten Zimmer. Alles, was vor dem Mikrophon *gesprochen*, hörte man ganz klar aus dem Kondensator heraus.

Ich bemerkte, daß die Intensität der Wiedergabe mit der Potentialdifferenz der Pole der Stromquelle steigt; bei meinen Versuchen hat dieselbe 250 Volt erreicht. Die Intensität wird geringer, wenn auf den Kondensator ein steigender Druck ausgeübt wird.

Wenn die Stromquelle beseitigt wird, indem ein jedes der zwei Enden der einen Transformatorspule mit einer Be-

legung des Kondensators in Berührung gebracht wird, wird die Stimme nicht mehr wiedergegeben.

Ich vermute, daß die Wiedergabe der Stimme durch die wechselnde elektrostatische Anziehung der den Kondensator bildenden Blätter bewirkt wird.

Da ich nicht über mehrere verschiedenartige Kondensatoren verfügte, so war ich nicht imstande, den Einfluß der Konstruktion des Kondensators auf die Wiedergabe der Stimme zu untersuchen.

(Eingegangen 8. Mai 1907.)

17. *Berichtigung zu der Arbeit:*„Über die Theorie des Ferromagnetismus“;  
von R. Gans.

In der ersten Mitteilung meiner Untersuchungen „Zur Theorie des Ferromagnetismus“<sup>1)</sup> stellte ich zwei Theorien dar, die Quellentheorie und die Wirbeltheorie; erstere faßt die magnetostatischen Felder als durch magnetische Mengen entstanden auf, während letztere die Existenz magnetischer Mengen leugnet und zur Darstellung eingeprägte magnetomotorische Kräfte braucht.

Diese beiden Theorien unterscheiden sich nur durch die Definition der magnetischen Feldstärke im Ferromagnetikum, die ich nach der Quellentheorie  $\mathfrak{H}$ , nach der Wirbeltheorie  $\mathfrak{H}'$  nannte. Ich behauptete, auf Grund meiner Messungen folge, daß die Permeabilität einheitlich nur durch  $\mathfrak{H}$ , aber nicht durch  $\mathfrak{H}'$  dargestellt werden könne, wenn man es sowohl mit permanent magnetisch wie mit elektromagnetisch erregten Feldern zu tun habe.

Nun habe ich aber gar nicht  $\mu = f(\mathfrak{H})$  mit  $\mu = \varphi(\mathfrak{H}')$  verglichen; der Fehler kommt daher, daß die in der Technik übliche Theorie das  $\mathfrak{H}$  der Quellentheorie zur Darstellung wählt, dagegen — wenigstens auf dem jungfräulichen Ast der Magnetisierungskurve — die Induktion auf Grund der Wirbeltheorie ausdrückt. Dadurch wird ein ganz anderes  $\mu$  definiert, als nach der Wirbel- oder Quellentheorie. Nach der technischen Theorie kann man auf den Ästen der Hysteresisschleife, also speziell bei permanenten Magneten, ohne weiteres gar nicht von einer Permeabilität sprechen.

Bei dem Versuche, meine Messungen, die übrigens richtig angestellt sind, wirklich auf die konsequent durchgeführte Quellen- und Wirbeltheorie anzuwenden, um zu entscheiden, ob  $\mu$  von  $\mathfrak{H}$  oder von  $\mathfrak{H}'$  abhängt, ergab sich, daß das Zahlen-

1) R. Gans, Ann. d. Phys. 22. p. 481. 1907.



material nicht ausreichte. Ich habe nun genauere Messungen über die Permeabilität angestellt, und zwar an allen Stellen der Magnetisierungskurve, auch auf der Hysteresisschleife, aus denen folgt, daß  $\mu$  nicht eindeutige Funktion von  $\mathfrak{H}$  oder  $\mathfrak{B}$  ist, sondern daß der Wert hysteretisch beeinflusst ist.

Ich werde das Zahlenmaterial und die Diagramme ausführlich in einer zweiten Mitteilung bringen und gleichzeitig zeigen, welche Bedeutung in energetischer Beziehung die Zerlegung von  $\mathfrak{B}$  in zwei Teile hat. Ferner werde ich auf Grund der Magnetisierungskurve ein Verfahren zur vollständigen Berechnung permanenter Magnete angeben.

Das praktische Resultat, daß man für permanente Magnete  $\mathfrak{B}$  durch  $\mu \mathfrak{H} + 4\pi \mathfrak{M}$  darstellen kann, wo  $\mu$  für alle Stärken der Magnetisierung und  $\mathfrak{M}$  für kleine Änderungen von  $\mathfrak{H}$  konstant bleibt, kann aufrecht erhalten werden — vollständig für magnetometrische Methoden und im allgemeinen mit einer kleinen Einschränkung, die durch die Form der Magnete bedingt ist.

Auf diese Fragen gehe ich von neuen Gesichtspunkten aus in meiner zweiten Mitteilung ein, ich wollte nur schon jetzt auf den theoretischen Fehler und seinen Grund hingewiesen haben, damit meine Resultate nicht zu falschen Folgerungen Anlaß geben.

Tübingen, Physik. Institut, 6. Mai 1907.

(Eingegangen 8. Mai 1907.)



**F. Paschen.**

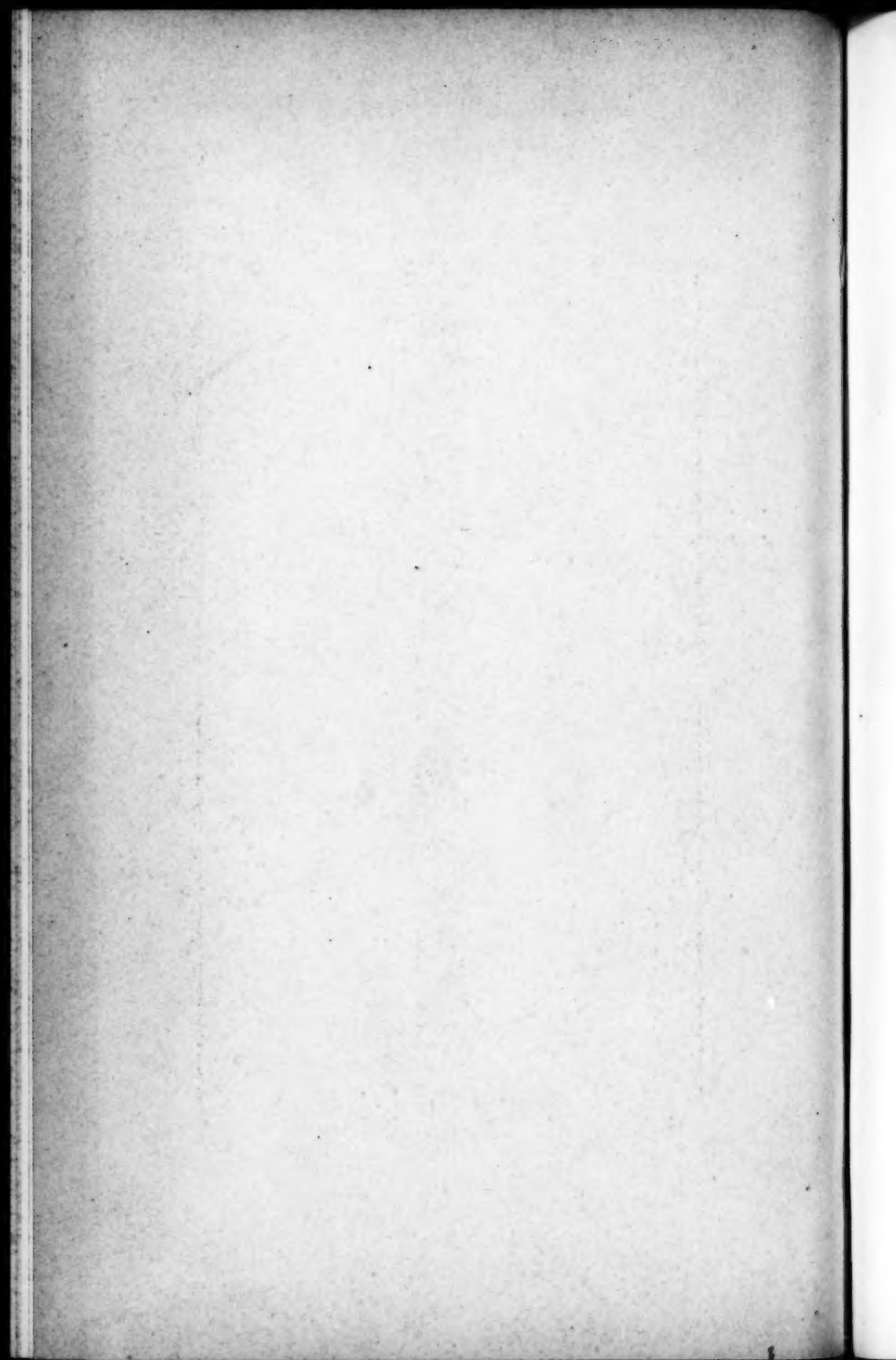




Fig. 1. Zwei Gabeln von 258,5 und 250,0 Schwingungen.

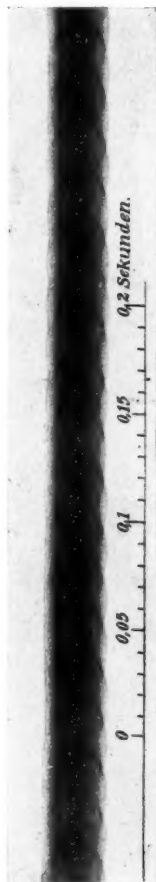


Fig. 2. Zwei Gabeln von 300,0 und 254,6 Schwingungen.

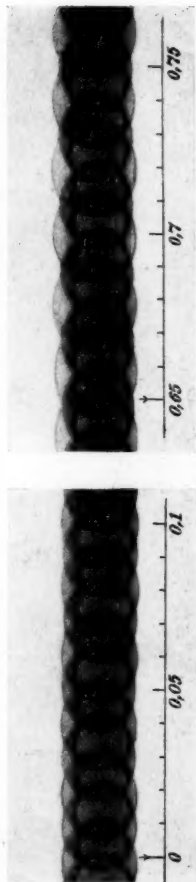


Fig. 3a.

Fig. 3b.

Fig. 3a u. 3b. Zwei Gabeln von 100,0 und 49,61 Schwingungen.

Fig. 3a u. 3b. Zwei Gabeln von 100,0 und 49,61 Schwingungen.

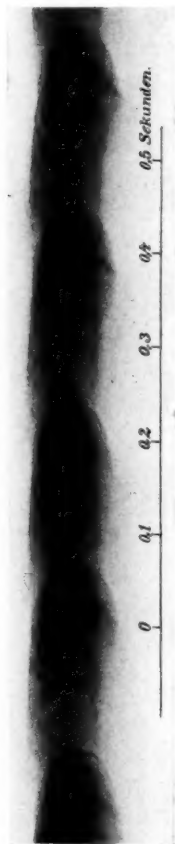


Fig. 5. Wechselstrom von 44,4 Perioden und Stimmgabel von 49,6 Schwingungen.



Fig. 6. Wechselstrom von 44,1 Perioden und Stimmgabel von 100,0 Schwingungen.



Fig. 8. Zwei Gabeln von 297,3 und 100,0 Schwingungen. (Der Maßstab ist ungleichmäßig; der Abstand zwischen zwei starken Ringen entspricht 0,01 Sekunden.)

Fig. 10b.

A B A B A B A

Fig. 13. Zwei Gabeln von 256,4 und 100,0 Schwingungen.





